JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

FRANZ WILHELM SCHWEIGGER-SEIDEL

A. PROFESSOR DER MEDICIN ZU HALLE.

JAHRGANG 1834

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1834.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

FRANZ WILHELM SCHWEIGGER-SEIDEL

A. PROFESSOR DER MEDICIN ZU HALLE.

JAHRGANG 1834

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1834.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

ARTUS, BLEY, BOETTGER, DULK, FUCHS, HARTMANN, HERBERGER, HORNUNG, LAMPADIUS, MARX, MEYER, PLATTNER UND WURZER

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

D. FRANZ WILHELM SCHWEIGGER-SEIDEL

A. PROFESSOR DER MEDICIN ZU HALLE.

22444

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1834.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt des dritten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Organische Chemie.

I. Ueber Anwendung des reinen Gerbestoffs als alkaloïmetrisches Mittel, von O. Henry. S. 1—6.

Unzulänglichkeit der Jodsäure (Sérullas) 1. Vorgängige Erfahrungen, den Gerbestoff betreffend, von Pelouze, Dublanc und Berzelius 2. Graduirte Gerbestofflösung (*alkaloïmetrische Flüssigkeit*) und vorläufige Versuche mit Chinin und Cinchonin 3. 4. Gallussäure zu vermeiden und vorhandene zu entdecken 4. *Anm.* Alkaloïmetrisches Verfahren, auf Chinarinden angewandt (*Chininometrie*) 5. Anwendung des Bleioxydhydrats dabei, *ebend. Anm.* Andeutungen und Einwürfe 6.

II. Versuche, die Wirkung des Gerbestoffs und mehrerer anderer Agentien auf die Wurzeln der Pflanzen betreffend, von Payen. S. 6—11.

Veranlassung 7. Wirkungen des Gerbestoffs auf Diastase, Amidon und andere Stoffe *ebend.*, und Versuche 8, aus welchen die nachtheilige Wirkung des Gerbestoffs und der Säuren, so wie die vortheilhafte schwacher Alkalienlösungen auf die Vegetation hervorzugehen scheint 10. Praktische Winke *ebend.* Mikroskopische Untersuchung der vom Gerbestoff veränderten Wurzelfäserchen 9.

Nachschrift der Redaction. S. 11—14.

Nicht ganz damit übereinstimmende Resultate von Göppert's Versuchen über das Keimen.

III. Verfahren zur Gewinnung der Gallertsäure und der gallertsauren Alkalien, von Simonin. S. 14—16.

Aus Abfällen vom Johannisbeersaft 14. Entfärbung durch Chlorkalk 15. Ersatzmittel für destillirtes Wasser 16.

IV. Ueber die Destillation des benzoësauren Kalkes, von Eugene Peligot. S. 16—26.

Eigenthümliche Modificationen organischer Säuren durch Zersetzung in höheren Temperaturen, nach Dumas, Liebig, Bussy,

Pelouze und Mitscherlich 17. Destillation des neutralen benzoësauren Kalkes und Scheidung von Naphthalin 18, analysirt 20, vom Benzon 19, analysirt, *ebend.*, und von Faraday's Doppelt-Kohlenwasserstoff (Mitscherlich's Benzin) aus den Destillat-Analysen des letztern, *ebend.* Eigenschaften und chemisches Verhalten des Benzons 20. Krystallinische Verbindung mit Chlor, *ebend.* Geruch des Naphthalins 21. Verbindungen des Doppeltkohlenwasserstoffs mit Chlor, Analyse 22, und Eigenschaften eines derselben 23, Theoretische Entwickelung des ganzen Vorganges überhaupt, *ebend.*, und insbesondere der Entstehung des Naphthalins aus dem Benzon 24. 25. Benzoësäure-Hydrat, mit gebranntem Kalk im Ueberschuss destillirt, liefert blos Doppeltkohlenwasserstoff (Mitscherlich) 17. 25. Leicht zu beseitigender Einwurf gegen diese Theorie 26. Verhalten des benzoësauren Baryts 25.

V. Ueber die Producte der Destillation der Aepfelsäure, von Pelouze. S. 26—38.

Erinnerungen an Vauquelin's 26, Braconnot's, Lassaigne's und Liebig's Versuche über die Zusammensetzung der Aepfelsäure und deren Verhalten in höherer Temperatur 27. Versuche des Verfassers und Entdeckungen zweier Brenzsäuren, die sich bei verschiedenen Temperaturen bilden, der Malcal- und Paramalcalsäure 28. Wechselseitiges Verhältniss und Ueberführung der ersten in die zweite 29. 33. Eigenschaften, Verhalten 28. 30. 38. Analysen und chemische Formeln der Malcalsäure und einiger Verbindungen derselben 31. 32. 33, bestätigt von Liebig 38. Eigenschaften, Verhalten 34, und Analysen der Paramalcalsäure und einiger ihrer Verbindungen 35, bestätigt von Liebig 38. Neue Analyse der Aepfelsäure und des äpfelsauren Bleioxyds 36. Auf die Umbildung der pulverigen Niederschläge von äpfelsaurem und malcalsaurem Bleioxyd in die krystallisirten Salze scheint Wasser ohne Einfluss zu sein 37. Wichtigkeit genauer Bestimmung der Schmelz- und Siedepuncte organischer Substanzen, mit besonderer Rücksicht auf die Bildung isomerischer Modificationen derselben 33.

VI. Chemische Untersuchung einer Concretion, die sich im Auge eines erblindeten Mannes gefunden hat, vom Geh. Hofr. u. Comm. von Wurzer. S. 38—40.

Zwischen der Retina und Choroidea aufgefunden 38. Qualitative 39, und quantitative Untersuchung dieser den meisten thierischen Concretionen analog zusammengesetzten Masse 40. Mangan wurde nicht darin vorgefunden, *ebend.*

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Therapeutische Anwendung des Mannazuckers, von O. Henry. S. 41—42.

Als milderes und angenehmeres Laxirmittel 41, auch als Brust-

mittel anstatt der Manna, *ebend. Anm.* Darstellung aus der Selleriewurzel, nach Payen 41. *Anm.*

2) Analytisches Verfahren zur Entdeckung der Arsenikpräparate in Auflösungen, welche organische Stoffe enthalten, von Tauffleib. S. 42—44.

Die organischen Substanzen werden durch Zinkoxyd-Kalilösung niedergeschlagen 42, ehe die angesäuerte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt wird 43. Reduction des Schwefelarsens durch Silber, oder Umwandlung desselben in arsenige Säure durch Silberoxyd, *ebend.* Qualitative Nachweisung äusserst kleiner Mengen von Arsen in ihrer Verbindung mit Schwefel 44.

3) Neue Versuche über das Verbrennen, von K. J. Kemp. S. 44—46.

Berichtigung eines falschen Ausdrucks bei unserer Verbrennungstheorie 45. 46. Verbrennung des Oxygens und Chlors in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, desgleichen der salpetrigen Säure und des Chromchlorids in ölbildendem 45. Leucht- oder auch Schwefelwasserstoffgas 46. Verbrennung des Chromchlorids in Schwefelchlorürdampf, *ebend.*

4) Verbindungen von Metalloxyden (nach Persoz). S. 47—48.

Darstellung derselben in bestimmten Mischungsverhältnissen; krystallisirte Verbindungen von Bleioxyd mit Kupferoxyd, auch mit Silberoxyd; ähnliche Verbindungen zwischen Bleioxyd und Kalk, Thonerde oder Eisenoxyd und Kalk u. a. m. von Bedeutung für die Färberei 47. Das Vermögen gewisser Körper, an Zeugen zu haften, stehe mit ihrem Vermögen, Flüssigkeiten zu entfärben, im Verhältnisse 48.

5) Reinigung des kohlensauren Natrons (nach Gay-Lussac). S. 48—49.

Analog dem in Frankreich bei Reinigung des Salpeters üblichen Verfahren.

6) Kohlensaures Natron (nach Persoz). S. 49—50.

Hemiprismatisches, dem oktaëdrischen Borax analog, mit halb so viel Wasser als das prismatische.

7) Thonarten (nach Forchhammer). S. 50—52

Eigenthümliches Verfahren 50. Resultate der Zerlegung der Porcellanerde 51, und einer gelben und blauen Thonart von Bornholm und eines andern Eisenthons 52. Ueber die Natur und Entstehung der Porcellanerde 51. Genauer zu untersuchendes, wahrscheinlich ceriumhaltiges Silikat in der Bornholmer, *ebend.* Verschiedenes Verhalten dieser verschiedenen Thonarten 52, besonders mit Bezug auf die Grade der Löslichkeit des darin vorhandenen Glimmers in Säuren 52 (51). Chlornatrium und Chlorcalcium auch kohlensaurer Kalk fehlen in dem dessenungeachtet fruchtbaren Eisenthone ganz 52.

8) Ueber die Chromchlorüre, mitgetheilt von W. Gregory. S. 52—23.

Kemp's Beobachtungen über die Wirkung des Schwefelchlorürs, des Schwefels und des flüssigen Phosphorchlorürs, auf das sogenannte Chromchlorid, wobei ein eigenthümliches, dem gewöhnlichen isomerisches Chromchlorür sich zu bilden scheint, und über eine merkwürdige Zersetzung des Chromchlorids durch Schwefelwasserstoff unter freiwilligem Erglühen; näher zu ermittelnde Producte dieser Processe.

9) Ueber die Destillationsproducte der Weinsteinsäure und Paraweinsteinsäure (Traubensäure), von Pelouze. S. 54—57.

(Mangelhafte) geschichtliche Rückblicke 54. Eigenschaften und Verhalten der Brenzweinsäure, *ebend.*, und einiger Salze derselben 55. Destillationsproducte der Weinsteinsäure bei verschiedenen Temperaturen 55. Nutzanwendungen auf Bereitung der Brenzweinsteinsäure und deren Formel 56. Die Traubensäure verhält sich genau eben so und liefert ganz dieselben Producte, *ebend.*, was bei manchen andern isomeren Säuren, wie bei Aepfel- und Citronensäure, jedoch keineswegs der Fall ist 57.

10) Ueber das Zimmetöl, von Dumas und Peligot.

Chinesisches und ceylonisches Zimmetöl 57, verglichen mit selbstbereitetem 58. 61. Geringe Ausbeute bei eigener Destillation von Zimmetrinden, *ebend.* Darstellungsverfahren, Reinigung 58, und Analyse des Zimmetöls 60. Salpetersaures Zimmetöl, Darstellung, Verhalten, Analyse 58. 61. Verhalten der Salzsäure, Formel ihrer Verbindung mit dem Zimmetöle 58. 61. Verbindung mit dem Ammoniak und dessen Formel 58. 62. Zimmetsäure durch Oxydation erzeugt 58, deren Vorkommen in altem Zimmetöle und Formel 62. Zimmetsaures Silber analysirt 62. Analogie mit der Benzoësäure und Verschiedenheit davon 63. Umwandlung des Zimmetöls in Benzoësäure durch Kochen mit Salpetersäure oder mit Chlorkalk 59. Complicirte Wirkung des Chlors und Bildung einer dem Chloral analogen Verbindung, *Chlorocinnor*, auch wohl eines flüssigen Chlorürs 59. 63. Entwickelung von Wasserstoffgas beim Erhitzen mit festem kaustischem Kali 59. Verschiedene Gesichtspuncte der theoretischen Auffassung und Vergleichung des Zimmetöls mit dem Bittermandelöl 59. 60. 62.

11) Ueber electrische Telegraphen, mit Beziehung auf Ohm's Theorie der Electricitätsleitung. S. 63—64.

Weber's neueste Versuche in Göttingen mit einer Drathlänge von fast *neun Tausend* Fuss, wobei Erscheinungen auffielen, die indessen ganz natürlich aus Ohm's geistreicher Theorie sich erklären.

Zweites Heft.

Zur Feuerungskunde.

I. Der Sparofen ohne Klappe, vom Hauptm. von Pritt-witz. S. 66 – 95.

Med. R. Dr. Vogel's in Glogau hierauf bezügliche Preisfrage wird in ihre Elemente zerlegt 65, und *A)* beantwortet: dass zur Entwickelung der grösstmöglichsten Menge von Wärme aus dem Brennmaterial zunächst vollständige Verbrennung desselben gehöre, der dazu erforderliche Luftzug aber nach den Umständen zu modificiren und theoretisch nicht zu berechnen sei 66. Empirisch bewährt haben sich bereits die engen russischen Rauchfänge, noch nicht ganz erwiesen sei die rauchverzehrende Wirkung der engen Ausflussröhren der Feilner'schen Oefen; jedenfalls müsse das Brennmaterial trocken sein 67, und die Heitzung so geleitet werden, dass möglichst wenig Rauch sich entwickele; das Heitzen von Innen veranlasst keinen Wärmeverlust; das zu frühe Schliessen der Klappen sei unzweckmässig 68. *B)* Um die erzeugte Wärme zum Zwecke der Heitzung bestens zu benutzen, müssten die erhitzten Gase im Ofen bis zur möglichsten Abkühlung circuliren 68, dem indess mannigfache Schwierigkeiten entgegentreten 69. Die Vorzüge der Oefen von weniger guten Wärmeleitern 69, mit dicken Wänden und periodischer Feuerung zur Stubenheitzung im Allgemeinen 70, werden, mit Rücksicht auf die Feilner'schen 72 und auf die neuen Mainzer Oefen, erläutert, und zugleich wird die Ansicht, die in dem Ofen eingeschlossenen Gase könnten eine dauernde Erwärmung bewirken, durch theoretische Berechnungen als irrig erwiesen 73. Die feste Ofenmasse sei das wahre Wärmemagazin und möglichst zu vergrössern, der Durchschnitt der Züge hingegen, so weit irgend thunlich, zu verkleinern 74, auch verdiene die horizontale Richtung der Züge den Vorzug vor der senkrechten 75. Alle anderweiten Künsteleien zur Beförderung der Luftcirculation in den Oefen seien meist unpraktisch und gewähren keinen wesentlichen Nutzen 76. Hauptbedingung aber bleibe jederzeit, alle äusseren Ursachen schneller Abkühlung möglichst zu beseitigen 77. *C)* Gefahren für Gesundheit und Leben entstehen, ausser den minder bedeutenden Nachtheilen stark erhitzter eiserner Oefen, durch zu frühes Verschliessen der Ofenklappe bei dem sonst zuträglicheren Heitzen von Innen 78, sind zu vermeiden durch möglichst luftdicht schliessende Ofenthüren, anstatt der Klappen, und Abwärtssteigen des letzten in den Schornstein ausmündenden Zuges 78. Etwaigem Rauchen könne durch Anbringung eines zweiten obern Hülfsrohrs mit Klappe 79, oder einer Hülfsfeuerung abgeholfen werden 80. Zusammenstellung der Resultate, *ebend.* Im Allgemeinen günstige Erfolge der praktischen Versuche mit einigen nach diesen Grundsätzen erbaueten Oefen und nachträgliche Bemerkungen 81.

1. Gutachten des Herrn Blesson. S. 84—90.

Der Verfasser stimmt im Wesentlichen bei, bestreitet oder beschränkt indess viele einzelne Angaben und Behauptungen, als die inneren Widersprüche und die Unausführbarkeit der ganzen Preisfrage und die Unmöglichkeit, durch Versuche zu bestimmten Resultaten gelangen zu können 84; ferner Zweifel gegen die Zweckmässigkeit der Feilner'schen Heitzkasten mit verengten Ausströmungsöffnungen und die Vortheile trocknen Brennmaterials 85; die Vortheile der Heitzung von Innen, der Verbindung eines obern Ofens mit einem untern 86, möglichste Verengerung der Zugkanäle und ihre horizontale Richtung, mit besonderer Rücksicht auf die russischen Oefen, denen das Wort geredet wird 87; die Luftheitzung sei für eigentliche Wohnräume (namentlich Casernen u. dergl.) zu unbequem, um praktisch zu sein 88; endlich werden genauere Angaben über die Construction der verticalen Endröhren und über den schwierigen hermetischen Verschluss der Heitzöffnung vermisst 89.

2. Gutachten der Abtheilung für Manufacturen und Handel, Berichterstatter Herr Feilner. S. 90—93.

Die Preisfrage erscheine überflüssig in Betreff der Sparöfen, in welcher Beziehung dem Bekannten und Erprobten nichts Wesentliches mehr hinzugefügt werden könne 90, widersprechende Klagen beruhen auf Vorurtheilen 91, auch sei die Aufgabe viel zu unbestimmt gestellt 92. In Betreff der Entfernung der Ofenklappen ohne Wärmeverlust seien die Vorschläge Blesson's zu beachten und dürften zum Ziele führen, *ebend.* Beseitigung der Zweifel gegen die Zweckmässigkeit der eisernen Cylinderöfen des Verfassers, *ebend.*

3. Gutachten der Abtheilung für Physik und Chemie. S. 93—94.

Die Preisaufgabe sei mit sich selbst im Widerspruch 93. In der wesentlich richtigen Beantwortung fehlen übrigens alle wünschenswerthen Details 93, deren Ermittelung allerdings sehr schwierig, namentlich sei die Verbrennungszeit zu wenig berücksichtigt, welche in Verbindung mit der Grösse des zu erwärmenden Raumes, die Masse des Ofens bestimmen müsse, die ausserdem leicht auch zu gross werden könne. 74.

Schlussbemerkungen des Herrn Hauptm. von Prittwitz. S. 94—95.

Die Aufgabe sei schwankend und unbestimmt 94, die neuern Sparöfen kaum zu verbessern, nur zu verbreiten, es handle sich daher nur um Verallgemeinerung der Grundsätze, nicht um Eingehen in das Detail 95.

II. Notizen über den Betrieb des einen Hohofens zu Rothehütte am Harze mit erhitzter Gebläseluft, mitgetheilt von Karl Hartmann. S. 95—97.

Allgemeine, diesen Ofen betreffende Notizen 95. Beschreibung

des Apparats zur Erhitzung der Gebläseluft 96. Grosse Vortheile der neuen Betriebsmethode 97.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Ueber ein neues Mineral (Triphylin), vom Academ. und Conservat. Dr. Joh. Nep. Fuchs, zu München. S. 98—104.

Fundort 98. Begleiter und Namen 103. Mineralogische, *ebend.*, und chemische Eigenschaften 99. Analyse 100. Bestimmung des Lithiongehaltes 101. Zusammensetzung 102, und wahrscheinliche Formel 102. Zwei-drittel phosphorsaures Salz von Mangan und Eisenoxydul und Lithion, welches letztere mithin auch als vicariirender Bestandtheil erscheint, *ebend.* Verwitterter Triphylin 104.

2) Ueber den Einfluss der Farben auf Gerüche und Wärme, von Dr. Stark, zu Edinburg. S. 104—108.

Das Absorptionsvermögen verschieden gefärbter Substanzen steht in Beziehung mit ihrem Strahlungsvermögen 104. Weisses Winterkleid der Thiere nördlicher Regionen, *ebend.* Reihenfolge der Farben in dieser Beziehung, *ebend.* Die Absorption der Gerüche steht mit diesem Vermögen ebenfalls im Verhältnisse 105. Schwarze Kleider absorbiren sehr auffallend den Leichengeruch der Sectionssäle, welche Beobachtung specielle 105, mehrfach abgeänderte Versuche mit Kampher und Assa fötida veranlasste 106, aus welchen mehrere praktische, für öffentliche Gesundheitspflege nicht unwichtige Folgerungen hergeleitet werden 108.

3) Ueber Ammoniakbildung während der Bereitung des Kermes, des sogenannten Schwefelantimonhydrats, von Leroy, in Brüssel. S. 108—109.

Nach Cluzel's Methode, wie es scheint in Folge des Contactes der atmosphärischen Luft mit Schwefelwasserstoff im Entbindungsmomente.

4) Flüssigmachung des kohlensauren Gases (von Thilorier). S. 109—102.

Noch geheim gehaltener Apparat, die liquide Kohlensäure leicht maassweise zu erhalten 109. Versuche über deren Dichtigkeit und die Elasticität ihrer Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen, die bedeutende Abweichungen von dem Mariotte'schen Gesetze wahrnehmen liessen 110. Die ungemein grosse Ausdehnung der liquiden Kohlensäure durch mässige Temperatur-Erhöhung, bei völliger Unfähigkeit, durch mechanische Kräfte zusammengedrückt zu werden, verspricht bei deren Anwendung, als Maschinentriebkraft, wichtige Vortheile 111. Unerhörte Kältegrade, die sich durch Verdampfung

derselben bewirken lassen, und deren Benutzung zum Schiessen mit Windbüchsen 112.

Drittes Heft.

Pflanzenphysiologie und Atmosphärologie.

I. Versuche mit mineralischen Düngmitteln, angestellt im Jahre 1834, von W. A. Lampadius. S. 113—123.

A. Fortsetzung vorjähriger Versuche: 1) Zweiter Haferanbau in dem mit humussauren Basen gedüngten Acker (aus Torfabfall und Braunkohlenklein) 113, spricht für die Vortheile dieser Düngweise 114 (vgl. S. 121). — 2) Anbau von Winterroggen, in Ackererde, welche 1833 mit Ziegelmehl und Dünger angedüngt, Kartoffeln getragen hatte 114. Rath, wie diese Düngeweise einzuleiten, um günstigere Resultate zu erhalten 115. — 3) Fernere Erfahrungen über die ausdauernde Wirkung des Ziegelmehls in der Ackererde 116. Sie dauert mehrere Jahre und ist am kräftigsten in Verbindung mit organischem Dünger, *ebend.*

B. Fortsetzung vorjähriger Versuche in dem Garten über den günstigen Erfolg der Düngung mit einem Compost von Torfabfall, Kalk, Ziegelmehl und Holzasche 116, über die Anwendung des Ziegelmehls als Einstreumittel und die Düngung mit Knochenmehl, die indess, vorzüglich aus Mangel an Knochenmühlen, keine ausgedehnte Anwendung zulässt 117.

C. Neue Versuche auf dem Felde. — 1) Wiederholung des Hanfanbaues durch Andüngung des Ackers mit Pferdemist, Knochenmehl und Kochsalz 118, dessen Resultate ungemein günstig ausfielen 120. Schützung der Kohlpflanzungen vor Raupen durch Hanfbeete 118. *Anm.* — 2) Versuch über Anwendung der humussauren Basen auf dem Acker 121 (vgl. S. 113), welche sehr günstig ausfiel 122. — 3) Fortsetzung der Anwendung des Ziegelmehls zur ersten Andüngung, als Ersatz der einen Hälfte des Viehdüngers 122. — 4) Steinkohlen- und Torfasche in Verbindung mit etwas Holzasche zur Verbesserung schlechter Wiesen, und Gips mit 2 Procent Kochsalz zum Ausstreuen auf den Klee mit Vortheil zu verwenden 123.

II. Ueber die Veränderungen, welche die Luft durch das Keimen und durch die Gährung erleidet, von Theodor. de Saussure S. 123—150.

Weshalb Versuche mit Samen genauere Resultate geben, als solche mit schon entwickelten Pflanzen 123. Die Widersprüche in Betreff des Verhältnisses der Sauerstoffabsorption zur Kohlensäure-Bildung auf ihren Grund zurückgeführt 124. Durch Wasser gequellte Körner können auch im reinen Stickstoffgas eine kleine Menge Kohlensäure entwickeln 125. Der Unterschied zwischen den Wirkungen des Keimens in atmosphärischer Luft und im Sauerstoffgas scheint abhängig von den Wirkungen der freiwilligen Zersetzung

organischer Substanzen unter dem Einflusse des Wassers *ebend.* Beim Keimen in atmosphärischer Luft wird eine bald grössere, bald geringere Menge von Stickstoff absorbirt 126, was nicht blos von der Porosität der keimenden Samen herrühren kann 127. Die Wirkungen lebender Pflanzen bei ihrer Vegetation sind von der einer verborgenen Gährung nicht zu unterscheiden *ebend.* Die Resultate von Versuchen mit belaubten Pflanzen können kein Gegenargument abgeben, weil ihnen naturgemäss die erforderliche Schärfe abgeht 128. Verfahren bei den nachfolgenden Keimungsversuchen, und Vorsichtsmaassregeln, welche dabei einzuhalten sind *ebend.* Apparate 129. Die Resultate wechseln nach den Umständen *ebend.* Einzelne Keimungsversuche in atmosphärischer Luft, wobei Sauerstoff-Consumtion und Kohlensäure-Bildung gleich 130, wo letztere überwiegt und umgekehrt, mit Rücksicht auf die dabei wahrgenommene Stickstoff-Absorption 131. Entgegengesetzte Resultate in verschiedenen Epochen 132. Die Samenkörner verderben die Luft beim weitern Vorrücken des Keimens stärker, als beim ersten Anfange 133. Keimungsversuche im Sauerstoffgase 134. Nicht Stickstoff blos, sondern auch Sauerstoff wird jederzeit absorbirt 136. Absorption von Stickstoff bei der Gährung, deren Bedeutung für die Vegetation und die Salpetererzeugung 136. Verfahren bei darüber angestellten Versuchen 137. Einfluss der Oberfläche des gährungsfähigen Körpers 138. Poröse Körper mit einem Gemisch von Zuckerlösung und Bierhefen benetzt, liefern nur Kohlensäure und keinen Alkohol 139. Versuche mit Erbsen und Luzerne in atmosphärischer Luft 140 (vgl. 146 *Anm.*). Zur Unterhaltung der Stickstoff-Absorption ist öftere Erneuerung der Luft von Nöthen und Wasser, damit die Gährung nicht aufhöre 141. Versuche in reinem Stickstoffgase 141, wobei aber Stickstoff-Absorption, Entwickelung von Kohlensäure allein oder gemeinschaftlich mit Wasserstoff wahrgenommen wurde 142. In einem Gemenge von Wasserstoff- und Stickstoffgas wird zugleich etwas Wasserstoff absorbirt 142, in reinem Wasserstoff ebenfalls, aber weniger, ist aber unmerkbar, weil mehr entwickelt als absorbirt wird 143; in einem Gemenge von Wasserstoff und Kohlensäure wird ersteres nicht merklich absorbirt, häufig hingegen vermehrt *ebend.* Das absorbirte Stickgas lässt sich nur in geringer Menge wieder austreiben *ebend.* In einem Gemenge von Kohlensäure mit Stickstoffgas (jedoch nicht in reiner Kohlensäure) entwickelten gährende Erbsen ausser Kohlensäure und Wasserstoff auch Stickstoff 143, und zwar gegen Ende in grösserer Menge als im Anfange 144. Luzerne entwickelt ebenfalls Stickstoff aber keinen Wasserstoff (vgl. S. 142) 145. Atmosphären, in welchen die Erbsen gar kein Stickgas, oder nur höchst unbedeutende Mengen desselben ausgeben *ebend.* Beim Gähren unter Wasser ohne Luftzutritt 146 wird (mit scheinbarer Ausnahme der Waizen- und Roggenkörner) ausser Kohlensäure noch Wasserstoff in mit der Temperatur und dem Vorschreiten der Gährung wach-

sender Menge, entwickelt 147; dieses ist häufig mit etwas Kohlenwasserstoff- oder Kohlenoxydgas verunreinigt 148, aber nie mit Stickgas 147. Wasserstoff ausgebende Pflanzenstoffe scheinen die geeignetsten Nährmittel der Vegetation zu sein 148. Erläuterung der verschiedenen Ursachen der Absorption des Stickstoffs und seiner Entwickelung während der Gährung 148, und Vortheile, welche diese Thatsachen für die Bereitung des Pflanzendüngers, so wie für Erklärung der Salpeter-Erzeugung und der Producte des Respirationsprocesses gewähren können 150.

III. Ueber die Zusammensetzung der Atmosphäre, über die Möglichkeit, die Existenz von Miasmen darin nachzuweisen, und über das Vorhandensein eines wasserstoffhaltigen Princips in der Luft, von Boussingault S. 151—161.

Die Miasmen bilden sich durch die freiwillige Zersetzung organischer Substanzen, unter Mitwirkung von Wärme und Feuchtigkeit 151. *Moscati's*, *Rigaud d' Isle's* 152, und des Verf. frühere Versuche, welche eine in solcher Luft suspendirte organische Materie vermuthen lassen 153. Vorläufige mit Erfolg ausgeführte Versuche, den Wasserstoffgehalt derselben durch Verbrennung der ausgetrockneten Luft und durch das hierbei gebildete Wasser nachzuweisen 154. Apparat, der zur Wiederholung dieser Versuche in grösserer Ausdehnung angewandt wurde 155, und Resultate derselben, welche einen wandelbaren Wasserstoffgehalt der Pariser Atmosphäre nachweisen 157. Beobachtungen von Thdr. de Saussure 155, und andere Umstände, welche es wahrscheinlich machen, dass dieser Wasserstoff mit Kohlenstoff verbunden 157, 160, vielleicht gar eine flockige oder organisirte Substanz sei 153, 154. Ueber den Einfluss der lebenden Wesen 157, der Vulkane 158, 160, und der Kohlenwasserstoff-Quellen auf die Atmosphäre 159, 160, und über den reinigenden Einfluss der Gewitter, wobei der kräftigen Salpetererzeugung in den Tropen-Ländern beiläufig gedacht wird 160. Das Verhalten der Landluft im Gegensatz zu der grosser Städte will der Verf. in dieser Beziehung erst noch ermitteln 161.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Neuer Alkohol, (von Dumas und Peligot), S. 162 — 164.

Dieses ist der Holzgeist; Darstellung eines einfachen Aethers und mehrerer zusammengesetzten, sogenannten Naphtha-Arten, die in Hinsicht auf chemische Constitution und Verhalten den bekannten Aether-Arten aus dem gewöhnlichen Alkohol durchaus analog erscheinen 161, überdiess viel sonderbare und interessante isome-

rische Verhältnisse zeigen 163. Die Salpeter-Naphtha detonirt beim Erhitzen *ebend.*

2) Verfahren, das Papier von Chlor zu befreien, von Nitsche S. 164 – 165.

Durch Waschen der gebleichten Stoffe in dem Holländer mit Ammoniak- oder Potaschenlösung.

3) Ueber die Scheidung der Bittererde vom Kali und Natron (von Liebig) S. 165 – 166.

Durch Schwefelbaryum auch Aetzbaryt, nach der schon früher von dem Verf. empfohlenen Methode, das Bittersalz auf Glaubersalzgehalt zu prüfen.

4) Feine Räuchertinctur und Räucherpapier, nach Creutzburg S. 166 – 168.

Den Räucherpulvern vorzuziehen, von Buchner empfohlen.

5) Ueber die Verfälschung des Mehles, von Dubuc. S. 168 – 170.

Beigemengtes Stärkemehl soll im Waizenmehle schon durch die Loupe erkennbar sein 168, ferner durch Bestimmung des specifischen Gewichts, der Klebermenge 169, endlich durch Salpetersäure, welche das Mehl orangegelb, durch Salzsäure, welche es dunkelviolett bis indigblau, und salpetersaures Quecksilber, welches es krapporange färbt, während das Stärkemehl ungefärbt bleibt 170. Verschiedenes Verhalten bei der Teigbildung 171. Bohnenmehl ist beim Reiben, oder beim Kneten mit warmem Wasser durch den Geruch zu erkennen *ebend.*

6). Ueber die Reinigung der künstlichen Soda und Analyse der Soda von Dieuze, von Ach. Penot S. 171 – 176.

Nach Çolard soll das schwefelsaure Bleioxyd zur Zersetzung der Schwefelverbindungen in der Soda den Vorzug verdienen vor Prückner's Kupferoxyd 172, wogegen für Fabrikationen im Grossen Einwendungen gemacht werden 173. Beträchtlicher Gehalt der Soda an schwefeligsauren und unterschwefeligsauren Salzen *ebend.* Analyse der besten französischen Soda-Sorten von Dieuze 174. Resultate 175. Prüfung mit dem Alkalimeter 176.

Viertes Heft.

Metallurgische und mineralogische Chemie, besonders in ihrer Anwendung auf Baukunst.

I. Ueber die theilweise stattgefundene Zerstörung der Zinkbedachungen auf den Königlichen Schlössern zu Berlin und Charlottenburg.

1) Mittheilung der Königl. Schlossbaucommission.– Zur Geschichte dieser Destruction, die mit einer zerstörenden Gäh-

rung im unterliegenden Holze zusammenzuhängen scheint 178; zum Theil möge die Ursache in den zerstörten Zinkplatten selbst liegen 179. denn auf gutem wohlerhaltenen Holze kam die zerstörende Oxydation an einer der Sonne ausgesetzten Schwelle des immer feuchten Palmenhauses auf der Pfaueninsel vor 180.

2) Gutachten des Vorstehers der Abtheilung für Chemie und Physik, Herrn Frick. — Erfahrungen über ähnliche Destructionen in der Königl. Porcellanmanufactur 180. Feuchte Porcellanmasse oder nasser Thon destruiren den Zink sehr schnell, während schwache alkalische oder schwefelsaure Erden enthaltende Wässer innerhalb zehn Jahren keine bedeutende Oxydation bewirkt hatten 182. Zinkplatten, auch Bleiplatten, aus oxydhaltigem Metall sind vorzugsweise sehr schneller Destruction unterworfen 183.

3) Gutachten des Herrn Fuss. — Localbesichtigung mehrerer destruirten Puncte an verschiedenen Orten 183, wobei sich ergab, dass Contact-Electricität durch die eisernen Nägel und kupfernen Heftbleche nicht wohl als Ursache angesehen werden können 183. 184. 185, sondern Feuchtigkeit und Gährung des Holzes 183 befördert durch Mangel an Luftzug und Stagniren namentlich feuchter warmer Luft in Folge dessen 184. 185. 186, hier und da auch in Folge sogenannter Walzschiefer 187. Resultatlose Versuche 188.

4) Gutachten der Abtheilung für Baukunst und schöne Künste. — Bohrlöcher seien in den Schalbrettern zur Vermeidung der Feuchtigkeit anzulegen 188; auch gehe die Destruction häufig von oxydhaltigen Platten aus 189.

II. Ueber die Anwendbarkeit der Vitriolkies enthaltenden Braunkohle und des Eisenvitriols gegen den Holzschwamm, vom Kaufmann Struetzki in Schmiedeberg a. d. E. S. 189—198.

Ursachen des Holzschwamms 189. Bisher empfohlene Verhütungsmittel 190. 196. Wie der Verf. zu dem seinigen gelangte 192. Verfahren bei dessen Anwendung 193. Vorsichtsmaassregeln 194. Zerstörung des bereits vorhandenen Schwammes 195. Auch Ratten, Mäuse u. dergl. Ungeziefer werden abgehalten 196. Verkauf dieses Erzes 197.

Gutachten der Abtheilung für Chemie und Physik. — Das Erz darf nicht zu frisch angewandt werden 197. Frick's Erfahrungen über die Leistung des Eisenvitriols in dieser Beziehung *ebend.*

III. Ueber die Zusammensetzung und Analyse des Messings, von H. Rose S. 198—200.

Untersuchung drei verschiedener Sorten von Messingdrath 198, deren verschiedener Grad von Haltbarkeit lediglich von der mehr oder minder gleichförmigen Schmelzung abgeleitet werden zu müssen scheint 199. Häufiger Fehler bei Analysen dieser Art und zweckmässigeres Verfahren *ebend.*

IV. Beobachtung über die Bildung der Afterkrystalle des Eisenoxydhydrats, von Ange Sismonda zu Turin S. 200—206.

Das epigene Eisenoxydhydrat aus den Minen von Traversella 201 und die Spatheisenkrystalle allda werden beschrieben in Hinsicht auf Form, Vorkommen, Begleiter 202. Die Zersetzung scheint von dem Schwefelkiese auszugehen und von Kalk, Luft und Wasser unterstützt zu werden 204. 205. 206. Ursachen der Zersetzung des Schwefelkieses 203. Nachweisung jener Theorie an nur theilweise zersetztem Spatheisenstein in einer ganzen Reihe von Uebergängen bis zum vollkommenen epigenen Eisenoxydhydrat 204. Künstliche Nachbildung des Processes durch Luftfeuchtigkeit 205 und durch einen schwachen galvanischen Strom 206. Der isomerische Kalk im Spatheisenstein ist im epigenen Eisenoxydhydrat als Gips vorhanden *ebend.*

V. Ueber einige blaue Kobaltfarben, von Gaudin S. 206—209.

Montami's Kobaltblau 206. Kürzere Methode 207. Thénard's Kobaltblau 207. Das Mislingen beim Einschmelzen rührt weniger vom Eisen als von einer unpassenden Temperatur her 208. Kobaltblau durch Schmelzung von borsaurem Kobalt mit phosphorsaurem Natron 208 und von phosphorsaurem Kobalt mit phosphorsaurem Natron, Borax und Thonerde oder basisch kohlensaurem Natron *ebend.* Kupfer giebt in diesen Mischungen vielleicht schöne grüne Farben 209.

Miltheilungen vermischten Inhalts.

1) Thau der Moräste (nach Julia-Fontenelle). S. 210 — 211.

Enthält ungefähr $\frac{1}{25}$ atmosphärische Luft mit Uebergewicht von Sauerstoff, Kohlensäure, einige Kalksalze und Kochsalz (vgl. S. 151).

2) Zusammensetzung der Atmosphäre (nach Chevallier). S. 211.

Enthält Ammoniak, organische Substanzen und andere Dämpfe, entsprechend der verschiedenen Natur der Localitäten und mannigfach variirenden Effluvien.

3) Ueber die Bernsteinsäure und ihre Verbindungen, von Felix d'Arcet. S. 212—215.

Der theilweise bis vollständige Wasserverlust der Bernsteinsäure bei rascher Destillation erklärt die von Liebig und Wöhler angegebene Anomalie, dass sie nur $\frac{1}{2}$ At. Wasser enthalte 212. Analyse des einfachen Hydrats und Umwandlung desselben in Halbhydrat 212. 213. Atomgewicht, mittelst bernsteinsauren Silbers bestimmt 213. Bernsteinäther 213, analysirt 214. Eigenschaften und Dichtigkeit des Dampfes; dem Oxamethan analoge Substanz; Succi-

namid 214. Succinon, durch trockne Destillation des bernsteinsauren Kalks u. s. w. zu erhalten 215.

4) Ueber die Trennung verschiedener Metalloxyde durch Paraphosphorsäure, von Persoz. S. 215—216.

Trennung von Nickel und Kobalt, von Wismuth und Cadmium 215, Blei und Quecksilber, des Urans vom Kobalt, Nickel und Zink 216.

5) Der Oosit, ein neues Mineral, vom Prof. Marx. S. 216—217.

Häufig im Thale der Oos unweit Baden; krystallisirt, dem Pinit ähnlich, erhärtet indess vor dem Löthrohre und schmilzt leicht.

6) Krystallisation des Bleioxydes, vom Prof. Marx. S. 217—218.

Elegantes Krystallisations-Phänomen beim Schmelzen des kohlensauren Bleies vor dem Löthrohre 217. Krystallisirte Bleiglätte 218.

7) Ueber das Crown- und Flintglas Theodor Daguet's in Solothurn, vom Prof. Marx in Braunschweig. S. 218—224.

Fortsetzer der Fabrik des berühmten Guinand 218. Briefliche Mittheilung desselben nebst Preiscourant 220. Prüfung verschiedener Prismen, Objective und Linsen von Flint- und Crownglas seiner Fabrik 221, so wie zwei grosser ausgezeichnet schöner Platten dieser Gläser 222. Plössel's in Wien dialytische Fernröhre 223.

8) Krystallisirter Gallenstein, vom Prof. Marx. S. 224.

Die Krystalle des Gallenfettes gehören in das prismatische System.

Fünftes Heft.

Imponderabilien.

I. Ueber die chemischen Wirkungen des Lichts, von F. Ph. Dulk. S. 225—239.

Polarität der Lichtstrahlen in chemischer Beziehung (Richter und Ruhland) 225. 227. Electricitäts-Erregung durch Sonnenlicht (Matteucci, Barlocci) gelang Faraday nicht 226. Wechselverhältniss beider Imponderabilien, *ebend.*. Des Verfassers Versuche mit Glocken von verschiedengefärbten Gläsern 227. Substanzen, welche denselben unterworfen wurden und Verfahren dabei 228. Quecksilberoxyd 229. Mislungene Controle der Gewichtsverluste 230. Quecksilberchlorid 230. Gewichtsvermehrung durch Wasseraufsaugung; theilweise Umwandlung in Chlorür selbst unter der schwarzen Glocke 231, weil es schon durch blose Wärme theilweise reducirt wird 232. Chlorsilber 232. Frühere Erfahrungen 233. Ergebnisse des Verfassers 235 und Würdigung von Wetzlar's

234. 236 und Cavallier's Angaben 235. 237. Silberoxyd, Kupferoxyd, mit Zucker getödtetes Quecksilber 238, Chlorcalcium 239, Hauptresultate, *ebend.*

II. Ueber eine neue Art der Electricitäts-Erregung, vom Prof. Marx. S. 239—242.

Ueber die Fähigkeit der atmosphärischen Luft, durch Reiben electrisch zu werden 239. Versuche mit einem dem Bussolt'schen Farbenkreisel analogen Instrumente 240, ein auf isolirender Unterlage von Porcellan rotirende schwere Scheibe von Blei und Zink lieferte — E., welche fast ganz verschwand, als eine Stahlplatte zwischen die stählerne Axe und das Porcellan eingeschoben ward 241, mithin scheint blose Reibung der Luft an festen Körpern keine merkliche Electricität zu erregen 242.

III. Ueber eine merkwürdige Naturbewegung am Abend des 2ten Nov. 1834, vom Prof. Marx. S. 242—243.

Ungewöhnliche Schwankungen der Magnetnadel 242, im Zusammenhange mit anderwärts beobachteten Nordlicht-Erscheinungen 243.

IV. Ueber die optischen Eigenschaften des Kreosots, vom Prof. Marx. S. 244—246.

Starkes Brechungsverhältniss des Reichenbach'schen 246 *Anm.*, des Simon'schen, bei sehr geringer Zerstreuung, was von grosser Wichtigkeit für die Optik 244, insbesondere, weil es die farbigen Strahlen in demselben Verhältnisse zu brechen scheint, wie das Crownglas, was bei dem Flintglase nicht der Fall ist 246. Erfolgreiche Construction eines Objectivs, in welchem das Flintglas durch Kreosot ersetzt wurde 245. Dasselbe gilt von ähnlich zusammengesetzten achromatischen mikroskopischen Linsen 246. Den Ammoniakgehalt des Kreosots betreffend, *ebend. Anm.*

Analytische, besonders mineralogische Chemie.

I. Chemische Untersuchung verschiedener roher Kalksteine und Dolomite Rheinbaierns und Badens, von Dr. J. E. Herberger. S. 247—260.

Geognostisches 246. Technische Sortirung nach äussern Verhältnissen von 16 untersuchten Kalksteinarten 249. Löthrohrversuche 251, Chemische Scheidung: 1) Wassergehalt 253. Thongehalt 254. Qualitative Untersuchung derselben 257 und der salpetersauren Lösung 255. Tabellarische Zusammenstellung der quantitativen Ergebnisse 258. Allgemeine Betrachtungen 260.

II. Beschreibung des Junckerits oder prismatischen kohlensauren Eisens, einer neuen Mineralspecies, von Dufrenoy. S. 261—266.

Ist füglich als ein Eisenarragonit zu betrachten 261. Mineralogische Beschreibung und Vorkommen 262. Analyse 263. Resul-

tate 264. Krystallform der Carbonate, Zusammenhang der dimorphen Formen unter einander 265 und mit ihrem specifischen Gewichte 266.

Metallurgische Chemie.

I. Neues Verfahren, aus den Chloriden des Platins und Iridiums, mittelst flüssigen Schwefelkohlenstoffs Schwefelplatin und Schwefeliridium darzustellen, von Rud. Boettger. S. 267—278.

I. Schwefelplatin im Maximo. Darstellung 267. Bedeutung des Alkohols dabei 298 *Anm.* Flüssigkeit, welche mit Zink ungemein stinkendes Gas liefert (*Acidum muriaticum sulphuroso-carbonicum*) 269 *Anm.* Eigenschaften; wirkt weder auf Hydrogen, noch auf Alkohol 270. Analyse und chemische Formel 271. Theorie seiner Bildung 272. — II. Säurehaltendes Schwefelplatin. Darstellung und Eigenschaften 272. Erhitzt schon bei 20—30° R. mit Hydrogen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und ist am geeignetsten zur Umwandlung des Alkohols in Essigsäure (Doebereiner's oxydirtes Schwefelplatin) 273. Zusammensetzung 274. — III. Schwefelplatin im Minimo. Darstellung und Eigenschaften 274; wird selbst vom Königswasser nicht angegriffen, *ebend.* Zusammensetzung und Bildungstheorie 275. — IV. Schwefeliridium im Maximo. Darstellung 275. Eigenschaften 276. Ueberziehung von Glas u. s. w. mit metallischem Iridium, *ebend. Anm.* Zusammensetzung 277. — V. Schwefel-Iridium im Minimo 277.

II. Fernere Ergebnisse meiner Versuche über Bildung einiger Amalgame, von Rud. Boettger. S. 278—285. (Fortsetzung von Bd. I. S. 302.)

IV. Platinamalgam. Darstellung aus Platinsalmiak 278 und aus Platinchlorid mittelst Natriumamalgams 279, im letztern Falle scheidet oft zugleich Platinmohr sich aus, *ebend.* Ungewöhnlich starkes Haften des Fliesspapiers *ebend. Anm.* Eigenschaften 280. Hält bei mässigem Erhitzen einen beträchtlichen Theil des Quecksilbers mit grosser Hartnäckigkeit zurück 281, ohne der zündenden und säurenden Eigenschaft des zurückbleibenden Mohrs Eintrag zu thun 280; erst bei anhaltendem Rothglühen entweicht alles Quecksilber 282; concentrirte Salpetersäure entfernt es indess auch bei wiederholtem Kochen damit nur langsam und unvollständig 281. Ohne vorgängiges Glühen mit Salpetersäure digerirt, wird ein Mohr erhalten, der nach mässigem Erwärmen zündende Eigenschaften annimmt 282. — V. *Zinn-, Zink-, Wismuth-, Cadmium-, Blei-, Gold- und Silber-Amalgam.* Das Quecksilber liess sich aus den beiden letztern sehr leicht durch Erhitzen entfernen 283. — VI *Ammoniumhaltiges Kupferamalgam* 283. — *Mangan-, Kobalt-,*

Antimon-, Arsen-Amalgame in ähnlicher Weise darzustellen, gelang nicht 284.

III. Ueber die Darstellung eines sehr voluminösen Ammonium-Amalgams, v. Rud. Boettger. S. 285.

Flüchtiges und festes, krystallisirtes Natrium-Amalgam, welches letztere sich vorzugsweise zu dem bezeichneten Zweck eignet.

IV. Einiges über die Zersetzbarkeit des Ammonium-Amalgams, von Rud. Boettger. S. 285—586.

Nicht alle Amalgame dieser Art zersetzen den Alkohol so schnell, wie Thénard angiebt.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Künstliche Feldspathkrystalle. S. 286.

Aus einem Kupferrohofen zu Sangerhausen (vom Gewerkeprobirer Heine in Eisleben entdeckt) 286.

2) Massive Glasstangen in beliebige Stücke zu brechen, von Rud. Boettger. S. 287—288.

Abbrennen von Schwefelfaden in einer durch mit Terpentinöl benetzten Feile bewirkten Rinne.

Sechstes Heft.

Thierchemie.

I. Entomologisch-chemische Untersuchung des Carabus auratus L., Goldschmidtkäfers, und des Scarabaeus nasicornis L., Nashornkäfers, von E. G. Hornung und Dr. L. F. Bley. S. 289—309.

Einleitung über Aufenthalt und Lebensart der Insecten 289. Entomologische Beschreibung beider Käfer 290. 201. Chemische Untersuchungen 292 und zwar des Goldschmidtkäfers 293, des Nashornkäfers 301, das Besondere des Alkohols, welcher zur Conservirung gedient hatte 293. 302 und der mechanisch in Flügeldecken Beine, Bauchdecken und Eingeweide zerlegten Käfer 293. 302 durch Auszüge mit Aether 294. 303, absolutem Alkohol 296. 304, destillirtem Wasser 296. 306, Salzsäure 297. 306, Aetzkali 298. 306. Durch Einäscherung 300. 307, und Destillation mit Wasser 301. 309. Resultate der Analysen 301. 308. Hervorzuheben ist die Auffindung der in den niedern Thierklassen wahrscheinlich sehr verbreiteten Ameisensäure 300. 305. 306. 308. Braune, am besten in Aetzammonium lösliche Farbestoffe 299. 307. Aetherisches Oel des Goldschmidtkäfers 309.

II. Chemische Untersuchung der Krebssteine, von H. Ph. Dulk. S. 309—313.

Von Baer betrachtet dieselben als Speichelsteine 309, was durch Auffindung von Speichelstoff in denselben bestätigt erscheint 310. Nach Behandlung mit Wasser und verdünnter Salpetersäure bleiben Fragmente eines knorpeligen Skeletts zurück 311, auch enthalten sie phosphorsaure Talkerde 312. Quantitative Ergebnisse 313.

III. Chemische Untersuchung des Mageninhalts vom Krebse, von H. Ph. Dulk S. 310—316.

Enthält freie Salzsäure 314 und erdige Bestandtheile, welche als Rückstände der zur Häutungszeit, nach von Baer, Behufs der Bildung einer neuen Schale, in den Magen gelangenden Krebssteine zu betrachten sind 315.

Vegetabilische Chemie.

I. Ueber die Auffindung des Strychnins in Vergiftungsfällen, von Dr. Willib. Artus. S. 317—321.

Frühere unsichere Methoden, die narkotischen Gifte zu entdecken 307. Spätere, insbesondere das Strychnin betreffende Vorschläge 319. Der Verf. empfiehlt zu diesem Behuf, auf mit Thieren angestellte Versuche gestützt, das Schwefelcyankalium 320. Gegengifte überhaupt und insbesondere für das Strychnin 321. Der Verfasser empfiehlt Aetzbaryt, auch Eiweiss, *ebend.*

II. Ueber die Zusammensetzung des Fuselöls aus Kartoffelbranntwein, von J. Dumas. S. 321—324.

Geschichtliches 322. Eigenschaften 323 und Zusammensetzung des rectificirten Oels 324. Dichtigkeit seines Dampfes und Formel (gehört zu den Kampherarten) *ebend.*

III. Ueber die Zusammensetzung des Firnisses der Indianer von Pastò, von Boussingault. S. 325—329.

Ueber Pastò und die Pastusos 325. Gebrauchs- und Befestigungsart dieses Firnisses 326. Dessen Ursprung und Eigenschaften *ebend.* Analyse 327. Reihet sich den Kamphogen-Oxyden an, und steht zwischen Colophon und Fettsäure 328. Durch Aetzkali modificirter Firniss ergab die nämliche Zusammensetzung, *ebend.*

IV. Ueber zwei natürliche, als Gummiarten betrachtete, Producte der Vegetation, von Guerin Varry. S. 329—349.

Erster Abschnitt. *Löslicher Theil der Stärke* 330. Geschichtliches, die verschiedenen Ansichten über deren Natur betreffend 332. Nähere Bestandtheile und elementarische Zusammensetzung der Stärke, deren vermeintliche Isomerie mit dem Arabin und Quantitäten von Oxalsäure und Zucker, welche daraus zu erhalten 333. 348. Einfluss von Wasser und Luft auf die Stärke 334. 349, in erhöheter Temperatur 335, löst sich nicht vollständig auf, beim anhaltendsten Kochen 336. Der lösliche Theil verliert seine Löslichkeit zum Theil beim Abdampfen an der

Luft, wie im luftleeren Raum 337. Darstellung des Amidins 338. Zusammensetzung und Eigenschaften 339. Zuckermenge, welche Schwefelsäure liefert 340. Das Dextrin ist keine einfache Substanz, *ebend.* Zusammensetzung und Eigenschaften des Hüllen-Amideïns, mit der Holzfaser verglichen 341, womit es isomerisch zu sein scheint 331. 342. 344. Ist unlöslich im Wasser, auch beim anhaltendsten Kochen und wird vom Jod gebläuet, wie das Amidin 341. Mengen von Kleesäure und Zucker, die es liefert 342. Pflanzenschwefelsäure, *ebend.* Durch Alaun lässt sich das Amidin zwar nicht dauernd mit der Holzfaser verbinden 343, Diastase raubt aber dem Hüllenamideïn die Eigenschaft, durch Jod gefärbt zu werden, *ebend.* Darstellung des Hüllenamideïns 344. Lösliches Amideïn *ebend.* Dessen Natur 345. Das Amidin ist kein Gummi 330. 349.

Zweiter Abschnitt. *Lichenin.* Zusammensetzung und Eigenschaften 346. Ist isomerisch mit dem Amidin, aber weder Stärke noch Gummi 349. Liefert keine Schleimsäure 347. Liefert ungemein viel Oxalsäure 347. 349. Zucker, den es liefert, *ebend.* Darstellung 348. Zusammensetzung des isländischen Mooses 349. *Schlusssätze* 348.

V. Ueber die Fabrikation des Runkelrübenzuckers, von Dr. Fr. Kodweiss. S. 350—368.

Vorwort. Vortheile der Anwendung von Schwefelsäure zum Läutern des rohen Saftes 350. Die Abdampfung verträgt keinen sauren, viel eher einen mit Kalk übersetzten Saft 351. Warum ein zu grosser Ueberschuss zu vermeiden sei, *ebend.* Vortheile der Methode des Verfassers 352. — *Läutern des rohen Saftes*, *ebend.* Läuterprobe 353. Wichtigkeit dieses Processes 355. *Abdampfung.* Neutralisirung des geläuterten Saftes 355. Geht, gehörig behandelt, sehr leicht von Statten 356. *Kohlenfiltration.* Beste Beschaffenheit der Thierkohle, *ebend.* Verkleinerung wird am besten erzielt durch Rietsch's patentirte Knochenverkleinerungsmaschine; Pulver möglichst zu entfernen 357. Zurichtung der Kohlenfilter, *ebend.* Handhabung derselben 358. *Eindickung* und Schäumen 360. Blasenprobe, *ebend.* Wichtigkeit, den rechten Zeitpunct zu treffen 361. Wahl, *ebend.*, und Beschickung der Formen 362. *Behandlung* auf dem Zuckerboden; Stören, *ebend.*; Lösen der Hüte und Deckung der Formen 363. Zurichtung des Thonbreies 364. Behandlung in Basterformen 365. *Verkochen der vom Rohzucker abfliessenden (Melasse), so wie des durch Decken erhaltenen Syrups und Behandlung des Productes* 366. Dieses muss möglichst frisch geschehen, *ebend.* Bei gehörigem Verfahren liefert die Melasse ohne Schwierigkeit noch bedeutende Mengen eines sehr guten Productes, das indess eine etwas modificirte Behandlung bedarf 367. Beim Decksyrup ist ganz besonders darauf zu sehen, dass er nicht sauer sei 365. 367. Der Verfasser ist zu jeder weitern erforderlich scheinenden Belehrung über einzelne Puncte bereit 368.

Siebentes Heft.

Organische Chemie.

I. Ueber einen neuen Alkohol und dessen Verbindungen, von Dumas und E. Peligot (vgl. S. 162). S. 369—393.

Darstellung und Reinigung des Holzgeistes 369. Ungemein reichliche Ammoniakentwickelung bei der Rectification über gebranntem Kalk 370. *Methylen*, das hypothetische Radical desselben, *ebend.*, mit dem Doppeltkohlenwasserstoff und Faraday's Kohlenwasserstoff eine polymere Reihe bildend 371. *Methylenhydrat*, der Holzgeist. Eigenschaften, Dichtigkeit seines Dampfes, Zusammensetzung, *ebend.*, liefert mit Platinmohr Ameisensäure 372; beim Uebergiessen damit erglüht derselbe, wie beim Alkohol 373. Verhalten zum Chlor und Darstellung von Chloroform aus demselben 373. Verhalten gegen Säuren und starke Basen, besonders ausgezeichnetes gegen Baryt, gegen Schwefelkohlenstoff, Salze, Harze; eignet sich besonders zur Firnissbereitung 374. Knallsilber mit Holzgeist dargestellt, *ebend.* Reiht sich als Lösungsmittel zwischen Wasser und Alkohol und ist wahrscheinlich mit Vortheil zur Analyse organischer Körper anwendbar 375. *Methylenhydrat*, dem Aether entsprechend, aber gasförmig; Zusammensetzung 375; bietet ein merkwürdiges Beispiel von Isomerie (mit dem Alkohol) dar 375. Eigenschaften 376. Naphthen der Wasserstoffsäuren mit dem Methylen und deren theoretische Bedeutung 377. Näher beschrieben werden: *chlorwasserstoffsaures Methylen*, gasförmig, *ebend.* Zusammensetzung und Eigenschaften 378. Kohlenstoffhaltiges Gas bei Zersetzung desselben in glühenden Röhren, *ebend.*, führt vielleicht zur Entdeckung des Methylens 379. *Jodwasserstoffsaures Methylen*, tropfbar, *ebend.* Zusammensetzung und Eigenschaften 380. Saure und neutrale, der Schwefelweinsäure und den zusammengesetzten Aetherarten entsprechende Methylenverbindungen, *ebend.* Genauer beschrieben werden: *neutrales schwefelsaures Methylen*, bis jetzt ohne Analogon bei dem Alkohol 380. Darstellung, Reinigung, Eigenschaften und chemisches Verhalten 381. Ohne Wirkung auf trocknen, kaustischen Baryt, aber leicht zersetzbar durch alle Alkalihydrate 381. 382. Verglichen mit dem neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff von Serullas, der vielleicht nur ein Gemenge, *ebend.* Bietet ein leichtes Mittel dar, durch Destillation mit geeigneten Salzen viele Methylenverbindungen, als salzsaures, cyanwasserstoffsaures, benzoësaures, ameisensaures u. s. w. Methylen darzustellen, *ebend.*, auch Zeise's Mercaptan ähnliche, ungemein stinkende Flüssigkeiten 383. *Salpetersaures Methylen*, ebenfalls ohne Analogie, wenig beständig, detonirt schon in niedriger Temperatur heftig 383. 384; lässt sich dessen ungeachtet leicht mit Kupferoxyd analysiren 385. Ameisensäurebildung durch Salpeter-

säure 374. 383. Nur durch Destillation der vorigen Verbindung mit Salpeter zu erhalten 383, wobei zugleich eine Cyanwasserstoffverbindung sich zu bilden scheint 384. *Kleesaures Methylen*, gleichfalls noch einzig in seiner Art, krystallinisch 385. Flüssiges Ammoniak bildet Oxamid, trocknes Oxamethylan 386 (vgl. S. 392). Zusammensetzung 386. *Essigsaures Methylen.* Darstellung, *ebend.* Zusammensetzung und Isomerie desselben mit Ameisenäther 387. *Benzoësaures Methylen*, dem Benzoëäther entsprechend; Zusammensetzung, auch mit Hippursäure zu erhalten 388. *Chlorkohlenoxyd Methylen.* Darstellung, *ebend.*, und Zusammensetzung 389. *Doppeltschwefelsaures Methylen*, oder *Schwefelmethylensäure*, krystallinisch 389, leicht zersetzbar, scheint lauter lösliche Salze zu bilden 390. *Schwefelmethylensaurer Baryt.* Darstellung, *ebend.* Verhalten und Zusammensetzung 391. Dem Oxamethan und Urethan entsprechende Körper durch Wirkung des Ammoniaks auf mehrere neutrale Methylensalze, als *Sulfamethylan*, welches ohne Analogon in der Alkoholreihe ist 391. *Oxamethylan* 392. Bildungstheorie 393. *Urethylan, ebend.*

II. Ueber eine neue aus dem Saponin erhaltene Säure, von Edm. Fremy. S. 393—395.

Das Saponin scheint in verschiedenen Pflanzen vorzukommen; liefert bei Einwirkung starker Säuren die neue Säure, *Aesculinsäure*; Verschiedenheit des Verhaltens vom Saponin des Seifenkrautes und der Maronen in dieser Beziehung; bittere krystallisirbare Substanz aus den Maronen 394. Fragen, welche noch zu berücksichtigen sind 395.

III. Ueber das optische Verhalten der Stärke im Augenblicke ihrer Auflösung, von Biot. S. 395—399.

Durch sehr genau angestellte Versuche 396 mit Schwefelsäure Salzsäure und Essigsäure 397, welche letztere indess einen geringen Zusatz von Salzsäure bedurfte 398, überzeugte sich Biot, dass die Auflösungen der Stärke in Säuren, wenn Zuckerbildung sorgfältig verhütet wurde 396, in Hinsicht auf ihr optisches Drehungsvermögen unter einander und mit einer entsprechenden, durch Diastase bereiteten Dextrinlösung übereinstimmten, mithin in diesem aufgelösten Zustande sowohl qualitativ, als quantitativ wesentlich dieselbe Zusammensetzung besitzen musste 395. 398. 399. Nöthige Correction für eine geringe Menge gebildeten Zuckers 398, und insbesondere für den Feuchtigkeitszustand der Stärke, der sich unerwartet gross auswies 399. Durch diese Methode lässt sich die Umwandelung der Stärke in Zucker Schritt für Schritt verfolgen, *ebend.*

Isomerie.

Ueber das Phosphorwasserstoffgas, von Th. Graham. S. 400—416.

Der Verf. glaubt nicht an die von H. Rose nachgewiesene Isomerie der bisher angenommenen beiden Phosphorwasserstoffgase, hält vielmehr jene ganze Lehre im Allgemeinen noch für problematisch 401. Vielfache Versuche bestimmten ihn zu der Meinung, dass die Selbstentzündlichkeit des einen Gases blos zufällig und von der Beimengung einer andern fremdartigen Substanz abzuleiten sei 401. 406. 416. Phosphordampf, wie Dalton vermuthete, äussere diese Wirkung aber nicht 401, noch rühre der Verlust der selbstentzündlichen Eigenschaft jenes Gases, namentlich beim Aufbewahren über Wasser, von der wahrnehmbaren Phosphorausscheidung her, sondern vom hinzutretenden Sauerstoff 402; das Phosphorwasserstoffgas verhindere vielmehr, gleich vielen Kohlenwasserstoffverbindungen, gerade umgekehrt die Entzündlichkeit des Phosphors durch seine eigene grössere Oxydabilität, *ebend.* Eigenthümliches Verhalten der noch genauer zu untersuchenden phosphorhaltigen Substanz, welche sich aus dem Phosphorwasserstoffe beim Stehen absetzt 403. Rose's Angabe, dass Beimengung von Wasserstoff dem *nicht* entzündlichen Gase die Fähigkeit, sich selbst zu entzünden, nicht verschaffe, sei nur theilweise richtig; unreines Wasserstoffgas, wie es bei vielen Processen, besonders im Anfange erhalten werde, besitze allerdings dieses Vermögen, *ebend.*, welches von einem geringen Gehalte an salpeterigsauren Dämpfen (salpeterig-salpetersauren nach Berzelius) abhänge, während Stickstoffoxyd eine ähnliche Wirkung nicht ausübe 404. (Vgl. S. 406. 410. 414.) Ausser dem Schwefelwasserstoffgas, und auch dieses nur unter Umständen, schien kein einziges Gas sonst noch die Selbstentzündlichkeit zu begünstigen, vielmehr vernichteten die meisten die Selbstentzündlichkeit, *ebend.* wozu namentlich auch der reine Schwefelwasserstoff gehört 405. Die Grenzen dieser Wirksamkeit sind sehr weit, indem die Entzündlichkeit selbst bald grösser, bald geringer ist, *ebend.* Die geringsten Spuren von salpeterigsauren Dämpfen im Wasserstoffgas lassen sich leicht ermitteln durch ein Gemenge von Luft und nicht entzündlichem Phosphorwasserstoffgas, *ebend.* Beweisende Thatsachen 406 (vgl. 410). Poröse Körper, wie Kohle und gebrannter Thon vernichten ebenfalls jene Selbstentzündlichkeit durch Absorption des fremden zündenden Princips, *ebend.*; aber weder Platinschwamm noch Gips 407. Hingegen wirkt Aetzkali in ähnlicher Weise, und in noch höherem Grade thun diess mehrere Säuren, als phosphorige Säure, wobei sich eine noch ununtersuchte milchweisse Substanz ausscheidet 407; ferner Phosphorsäure, Schwefelsäure, Arsensäure, wobei sich vielleicht Phosphorarsen ausscheidet 408. Alkohol, Aether, Terpentinöl und überhaupt alle ätherischen Oele und flüchtigen Kohlenwasserstoff-Verbindungen vernichten eben-

falls, *ebend.*, zum Theil in äusserst geringen Mengen schon die Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffs 409. Ein Gleiches gilt vom Kalium, *ebend.* Quecksilberoxydul und arsenige Säure wirkten schwach, mehrere andere Oxyde und Metalle, selbst durch Kochen von Luft befreiete Eisenvitriollösung, wirkten gar nicht ein 410. Alles deutet auf einen sauerstoffhaltigen Körper und namentlich auf salpeterige Säure oder eine verwandte Verbindung, zugleich aber auch darauf hin, dass dieser in zu äusserst geringer Menge vorhanden sei, als dass er isolirt werden könnte, *ebend.* Versuche zum genaueren Studium der bezeichneten merkwürdigen Eigenschaft der salpeterigen Säure (vgl. 404. 406.) 410, woraus hervorgeht, dass sie nur in äusserst geringer Menge vorhanden sein darf, wenn sie den Phosphorwasserstoff selbst entzündlich machen soll 411. Besonders günstig wirkt eine Mischung von Wasserstoff mit geringer Menge salpeterigsauren Dampfes, *ebend.* Die kräftigste Wirkung findet Statt bei 1 Thl. desselben auf 1000 bis 10,000 Th. Phosphorwasserstoff 412. Das Stickstoffoxyd vernichtet in grösseren Quantitäten die Selbstentzündlichkeit, *ebend.*, wirkt in kleineren gar nicht und bewirkt nur dann Entzündlichkeit, wenn es mit salpeterigsaurer Säure verunreinigt ist und in dem Verhältniss von 1 Vol. auf 1000 bis 2000 Vol. Phosphorwasserstoff angewandt wird 413. 414. Erläuterung dieser Indifferenz und Beseitigung des scheinbaren Widerspruchs in den Ergebnissen zweier Versuche von Thomson und Dalton 413. Dennoch scheint die salpeterige Säure bis zu einem gewissen Grade neben dem Phosphorwasserstoffe bestehen zu können, und die Stabilität scheint durch die Eigenschaften des selbstentzündlichen Gases noch begünstigt zu werden 414. Die Eigenschaften des salpeterige Säure enthaltenden Phosphorwasserstoffgases 415 stimmen (wenigstens in allen die Entzündlichkeit desselben betreffenden Eigenschaften) mit dem längst bekannten selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgas ganz überein, *ebend.* Ob indess die Stelle desselben nicht durch ein analog zusammengesetztes Phosphoroxyd ($\dot{\ddot{P}}$) oder eine ähnliche Sauerstoffverbindung erhitzt werden könne, bleibt unentschieden, *ebend.* Der Chloroxyd ($\dot{\ddot{C}r}$), so wie die schweflige Säure, Salzsäure- und Essigsäure-Dämpfe scheinen nichts zur Entzündlichkeit des Phosphorwasserstoffs beizutragen, *ebend.* Wie die Wirkung der salpetrigen Säure etwa zu erklären sein dürfte, *ebend.* Zusammenfassung der Hauptresultate, *ebend.*

Zur Löthrohrprobirkunst.

I. Plattner's „Probirkunst mit dem Löthrohre". S. 417–418.

Ankündigung dieser bald erscheinenden interessanten Schrift 417. Inhalt 418.

II. Die Silberprobe vor dem Löthrohre (nach Plattner). S. 418—461.

Auszug aus dem dritten Abschnitt *(Quantitative Metallproben vor dem Löthrohre)* des vorgenannten Werkes; ist eine weitere Ausführung des Harkot'schen Verfahrens 418. Classificirung der Proben in *A)* Erzmineralien und Hüttenproducte, welche *a)* flüchtige Bestandtheile enthalten 419. Abwiegen und Beschicken der Probe. Rücksichten, welche der differente Silbergehalt und der verschiedene Grad der Schmelzbarkeit derselben erfordern 420. Quantitäten des anzuwendenden Probirbleies, die sich nach den anderweitig vorhandenen Metallen richten 421. Einpackung der Beschickung in Sodapapiertuten 422. Die Schmelzung oder das Ansieden der Probe. Lagerung der Tuten in der Kohle, erste Behandlung mit der Reductionsflamme, um den grössten Theil der flüchtigen Stoffe zu entfernen. Wenden der Probe 423 und anderweitige Manipulationen, um Schlacke und Metallprobe möglichst von einander zu sondern 424. Behandlung mit der Oxydationsflamme, Sonderung des Werkbleies, welches von flüchtigen Bestandtheilen möglichst frei sein muss 425. Ueber einen möglichen Silberverlust hierbei; Verhalten der verschiedenen Erze, Mineralien und Hüttenproducte beim Ansieden 426. Warum das Ansieden nicht durchaus mit der Oxydationsflamme geschehen dürfe; Zeitbedarf zu einer Probe; Verfahren bei mehreren Proben 427. Abschlacken 428. Das Abtreiben des erhaltenen Werkbleies zerfällt in zwei Perioden, das Haupttreiben 428 und das Feintreiben 432. Dem Haupttreiben wird das Ausglühen der Capellen (Abäthmen) vorausgeschickt 428. Einschmelzen (Antreiben) des Werkbleies; eigentliches Treiben; Irisiren des treibenden Bleies, ein Zeichen von geringem Silbergehalt 429. Wichtigkeit einer gehörigen Temperatur dabei; mit Silberverlust verknüpftes Verdampfen des Bleies, wenn das Treiben zu heiss, Erfrieren derselben, wenn es zu kalt geht; Manipulation bei starker Anhäufung der Glätte; Vorsicht beim Abkühlen 430, damit kein Verlust durch Verspritzen entstehe; Verhütung des eigenthümlichen Aufstossens eines silberhaltigen grauen Pulvers bei sehr silberreichem Werkblei; Beendigung des Haupttreibens 431. Trennung des Werkbleies von der Glätte 432. Rücksichten, welche die Capellen zum Feintreiben erfordern, *ebend.* Warum es zweckmässig sei, das Werkbleikorn beim Antreiben nicht sogleich in die Mitte, sondern mehr nach dem Rande zuzulegen und nachher die Flamme am Rande des treibenden Bleies herumzuführen und die Knochenasche in dessen Umgebung in beständigem Glühen zu erhalten 433. Trennung des letzten dünnen Glättüberzugs; wiederholtes Irisiren kurz vor dem Blicken des Silbers 434. Nach dem Blicken noch längere Zeit fort erhitzt, bilden sich matte Erhabenheiten auf der Oberfläche, die aus Zusammenhäufungen von lauter kleinen unregelmässigen Krystallen zu bestehen scheinen; möglichst langsame Abkühlung, um

das Spritzen (Spratzen) zu verhüten 435. Sehr kupferhaltiges Werkblei erforcert ein zweites Feintreiben, *ebend.* Kleine Hindernisse beim Feintreiben silberarmer Werkbleie, deren Berücksichtigung für die Gewichtsbestimmung des Silberkornes auf dem Maassstabe von Belang ist 436. Diese Proben erhalten bei einiger Uebung eine ungemeine Schärfe 437. Verfahren, um äusserst geringen Silbergehalt mit gleicher Sicherheit zu ermitteln, *ebend.* Bestimmung des Gewichts der durch die Probe erhaltenen Silberkörner, *ebend.* Manipulation, um den Heerd möglichst zu trennen, ohne den Durchmesser des Korns zu verändern 438. Unumgänglicher Silberverlust durch Einziehen in die Capelle (Capellenzug der Probirer), *ebend.* ist unter gleichen Umständen sehr constant; Beweise, dass er von Oxydation des Silbers herrühre 439. Tabelle über den beim Abtreiben des Silbers mit verschiedenen Probirbleimengen Statt findenden Capellenzug 442. Erläuterungen dazu 440. Zu hohe Temperatur bringt ausserdem einen nicht zu bestimmenden Verlust; wie die richtige Temperatur zur Selbstübung zu ermitteln; wie bei feinen Wägungen der Capellenzug zu berechnen ist 444. Bei Bestimmungen durch den Maassstab und zur Controle für merkantilische Zwecke kann derselbe ohnehin nicht in Rechnung kommen 445. Vorzüge dieser gehörig ausgeführten Probe, *ebend.* *b)* Erze u. s. w., welche ausser Chlor keine flüchtigen Bestandtheile enthalten 445. Das Ansieden dieser Proben ist sehr einfach, und geschieht blos mit der Reductionsflamme 446. Fällt das Werkblei mehr oder weniger schwarz aus, so sind noch andere flüssige Substanzen darin, und muss man dann die Oxydationsflamme ein Paar Minuten lang zu Hülfe nehmen 447. *c)* Hüttenproducte, welche aus Metalloxyden bestehen, die sich auf Kohle leicht reduciren lassen, namentlich Glätte und Abstrich, *ebend.* Beschickung und Verfahren beim Ansieden 448. *d)* Mineralien, welche nicht durch Borax oder Probirblei auf Kohle zerlegbar sind, namentlich Molybdänglanz, der sich in Soda löst, *ebend.* Warum man Borax zur Beschickung fügt 449. — *B)* Metallverbindungen, und zwar: *a)* in denen Silber den Hauptbestandtheil ausmacht, *ebend.* Rücksichten, welche ein grosser Kupfergehalt erfordert 450. Wesshalb das Zusammenschmelzen mit Probirblei unter Borax geschehen muss, *ebend.* Wie der Silbergehalt nach Procenten 451 oder Lothen in der Mark zu berechnen 452. *b)* in denen Gold den Haupt- und Silber nur einen geringen Nebenbestandtheil ausmacht, *ebend.* *c)* in denen Kupfer oder Nickel den vorwaltenden, und Silber nur einen Nebenbestandtheil ausmacht, *ebend.* Beschickung von Schwarzkupfer, Gaarkupfer, von silberhaltigen Kupfermünzen und Argentan 453, von Messing und Glockenmetall, *ebend.* *d)* in denen Blei oder Wismuth der Hauptbestandtheil ist, als Werkblei 454, Frischblei und Wismuth 455. Rücksichten, welche im Kupfergehalt 454, und andere, welche die Sprödigkeit des Wismuths erfordert 455. *e)* in denen Antimon oder Zink 456. *f)* in denen Zinn 457. *g)* in denen Quecksilber der Hauptbe-

standtheil ist, *ebend.*, aus welchem letztern das Quecksilber durch Destillation geschieden wird 458. Wesshalb jederzeit ein wiederholtes Abtreiben des hinterbleibenden Metalls von Nöthen ist 459. *b)* in denen Eisen oder Stahl der Hauptbestandtheil, *ebend.* Die Beschickung muss einen Schwefelzusatz erhalten 460.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Ueber die passendste Form, welche dem Anker eines zu der grössten Tragkraft zu steigernden hufeisenförmigen Magnets zu geben ist, von Rud. Boettger. S. 462—464.

Dr. Becker's erfolgreiche Methode, Stahlstäben bleibenden Magnetismus von grosser Stärke zu ertheilen 462. Fischer's Rath in Betreff der besten Form der Anker, *ebend.*, welche nach dem Verf. am besten gegen die entsprechenden Polflächen genau passend abzuschleifen sind 463. Erbieten, Magnete von grosser Tragkraft billig zu verschaffen 464. Wie die Tragkraft eines hufeisenförmigen Magnets am besten zu prüfen sei, *ebend. Anm.*

2) Ueber die Destillation organischer Körper mit Kalk (von C. Fremy). S. 464.

Zucker, Gummi und Stärkemehl liefern Aceton (Essiggeist) und *Metaceton;* die Harze: *Resinëïn*, *Resinon* und *Resineon.*

er durch
erholtes
h) in
Beschi-

Anker
ernden
n Rud.

eibenden
scher's
che nach
n genau
grosser
nes huf-
n.

er mit

eist) und

standtheil ist, *ebend.*, aus welchem letztern das Quecksilber durch Destillation geschieden wird 458. Wesshalb jederzeit ein wiederholtes Abtreiben des hinterbleibenden Metalls von Nöthen ist 459. *h)* in denen Eisen oder Stahl der Hauptbestandtheil, *ebend.* Die Beschickung muss einen Schwefelzusatz erhalten 460.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Ueber die passendste Form, welche dem Anker eines zu der grössten Tragkraft zu steigernden hufeisenförmigen Magnets zu geben ist, von Rud. Boettger. S. 462—464.

Dr. Becker's erfolgreiche Methode, Stahlstäben bleibenden Magnetismus von grosser Stärke zu ertheilen 462. Fischer's Rath in Betreff der besten Form der Anker, *ebend.*, welche nach dem Verf. am besten gegen die entsprechenden Polflächen genau passend abzuschleifen sind 463. Erbieten, Magnete von grosser Tragkraft billig zu verschaffen 464. Wie die Tragkraft eines hufeisenförmigen Magnets am besten zu prüfen sei, *ebend. Anm.*

2) Ueber die Destillation organischer Körper mit Kalk (von C. Fremy). S. 464.

Zucker, Gummi und Stärkemehl liefern Aceton (Essiggeist) und *Metaceton;* die Harze: *Resinetn*, *Resinon* und *Resineon.*

Organische Chemie.

I.

Ueber Anwendung des reinen Gerbestoffs als alkaloïmetrisches Mittel,

VON

O. HENRY.

(Auszug aus dem *Journ. de Pharm.* Aug. 1834. S. 429–437.)

Den Verein aller, zur quantitativen Bestimmung der Alkaloïde geeigneten Mittel bezeichnet der Verf. mit dem Namen *Alkaloïmetrie**). Die Misslichkeit und Langwierigkeit der bis jetzt zu diesem Behufe gebräuchlichen Methoden, die ihm längst bei wiederholten, als Sachverständigem oder Schiedsrichter erhaltenen Aufträgen, gemischte Chinarinden auf ihren Alkaloïdgehalt zu prüfen, klar geworden war, erzeugte den Gedanken, eine Nachbildung der Alkalimetrie zu versuchen, wobei man die Alkaloïde nur durch die Lösung eines zweckmässigen Fällungsmittels von bestimmtem Gehalte, deren erforderliche Mengen in graduirten Röhren abgemessen würden, aus den zu prüfenden Flüssigkeiten niederzuschlagen brauche, um deren quantitative Bestimmung rasch und sicher auszuführen. Zunächst wurde die Erfahrung des verewigten Serullas, dass beinah alle Alkaloïde aus ihren Lösungen in Alkohol durch Jodsäure unlöslich gefällt werden, zu diesem Behufe benutzt. Der Erfolg entsprach indess den Erwartungen nicht; denn was zur Lösung

*) Sprachrichtiger würde es *Alkaloïdometrie* heissen müssen, was zudem wohlklingender ist und nicht so leicht Verwechselungen veranlassen kann. D. Red.

der Alkaloïde ein Alkohol von 32° verwandt worden, so fiel ein Theil der Jodsäure zugleich im freien Zustande mit nieder, und wurde Alkohol von nur 22° (die äusserste Grenze, damit die eben bezeichnete Wirkung nicht eintrete) dazu genommen, so blieb ein Theil der sauren jodsauren Alkaloïdsalze in der Lösung zurück.

Während der Verf. noch damit beschäftigt war, eine passendere Probeflüssigkeit aufzufinden, erschien die Arbeit des Herrn Pelouze über den reinen Gerbestoff, die unter Anderen eine Bestätigung der bekannten Wirkungen des Gerbstoffs auf die vegetabilischen Alkalien enthielt; denn es wird darin bemerkt, dass Chinin, Cinchonin, Morphin, Narcotin, Codein, Strychnin und Brucin weisse, im Wasser unlösliche Niederschläge damit bilden. Dass die Gallustinktur verschiedene organische Substanzen, und namentlich die Alkaloïde, fälle, wusste man nämlich schon längst. Dublanc hatte darauf bereits eine Methode begründet, kleine Mengen von Morphin aufzufinden; der Vater des Verf. hatte gezeigt, dass die rothen Weine nach Art des Gerbstoffs auf die Chinin- und Cinchoninsalze wirken, und dieselben fällen, indem sie davon entfärbt werden; und Berzelius hatte bereits im *fünften* Bande seines Lehrbuches, bei Erwähnung der eben bezeichneten Wirkungen des Gerbestoffs auf die Alkaloïde, die Meinung ausgesprochen, dass einige organische Basen vielleicht durch Wechselzersetzung ihrer gerbsauren Salze mit essigsaurem Blei am zweckmässigsten würden isolirt werden können. Diese Umstände brachten Herrn Henry auf den Gedanken, den reinen Gerbstoff als Fällungsmittel zu versuchen, um so mehr, als er sich davon überzeugte, dass die Gerbsäure im Stande sei, noch sehr geringe Mengen der organischen Alkalien aus ihren Lösungen abzuscheiden, und zwar mit um so grösserer Leichtigkeit, als die gebildeten Tannate sehr voluminös und weiss sind in ihrem Hydratzustande, und rasch sich trennen von der Flüssigkeit, in Form käseartig geronnener Niederschläge. $\frac{1}{2000}$ schwefelsaures Chinin ist noch ungemein deutlich zu erkennen, wenn man eine wässerige Taninlösung hinzuschüttet.

Herr Henry bereitete sich zu dem Ende zuerst eine hinreichende Menge reinen Gerbstoffs, nach der von Pelouze angegebenen Methode, und löste eine gewisse Menge desselben

in kaltem Wasser, unter Ausschluss der atmosphärischen Luft. Die Lösung ging anfangs etwas langsam von Statten, die Masse backte zusammen, bald nachher aber wurde die Flüssigkeit klebriger und bildete eine bräunliche Schicht auf dem Boden des Gefässes, die sich durch Schütteln leicht mit den übrigen Theilen der Flüssigkeit vermischen liess. Der wirkliche Tannin-Gehalt wurde durch Fällen von 15 Grammen dieser Lösung 1) mit *Brechweinsteinlösung* *) und 2) mit *neutralem essigsauren Blei* bestimmt. Die sorgfältig gefällten Niederschläge wurden gewaschen und bei 120° ausgetrocknet:

1) *Gerbsaures Antimon* $\ddot{Sb}_2\,\overline{T}_3$ = 0,69 0,68 0,685 Grm.
2) *Gerbsaures Blei* $\dot{Pb}\,\overline{T}$ = 0,82 0,84

Dies giebt 0,5576 Grm. reine *Gerbsäure* in dem Antimon- und 0,5398 in dem Bleisalze; denn

1 At. Antimontannat = { 1912,90 oder 19,18 Antimonoxyd / 8064,59 - 80,82 Gerbsäure.
1 At. Bleitannat = { 1394,498 oder 34,16 Bleioxyd / 2688,198 - 65,84 Gerbsäure.

Diese 15 Grm. obiger Gerbsäure-Lösung erfüllen 33,07 Maasstheile der Proberöhre des Alkalimeters von Décroizilles, jedes Maasstheil repräsentirt mithin, dem Antimonsalze gemäss, 0,0168 Grm. reine Gerbsäure, oder 100 Grm. = 220 Maass, enthalten 3,71 Grm. reiner Gerbsäure. Diese Lösung nennt der Verfasser *alkaloïmetrische Flüssigkeit*. *Ein* Grm. *Chinin* und ebensoviel krystallisirten *Cinchonins*, beide sehr rein und bei 120° C. ausgetrocknet, wurden nun in eine gewisse Menge, mit 3 oder 4 Tropfen Schwefelsäure schwach angesäuerten, destillirten Wassers aufgelöst. Das saure Wasser an und für sich erlitt keine Veränderung durch die Gerbsäure-Lösung. Die ganz klaren und von jeder Verunreinigung freien Alkaloïdlösungen wurden sorgfältig mit der *alkaloïmetrischen Flüssigkeit* versetzt und die Zahl der zur Fällung verbrauchten Maasse genau notirt. Gegen Ende der Operation wurde die Säure der

*) „Das *Antimontannat* ist sehr unlöslich in Wasser," bemerkt der Verf., „mit einem Ueberschusse von Brechweinstein gefällt, nahm die filtrirte Flüssigkeit mit schwefelsaurem Eisenoxyd nur eine grüne und sogar wenig intensive Färbung an."

Flüssigkeit mit einigen Tropfen Ammoniak grösstentheils neutralisirt, bevor man die Fällung vollendete.

Die Zahl der verbrauchten Maasse, mit 0,0168 Gran multiplicirt, gab die Gewichtsmenge des verbrauchten Gerbstoffs: diese betrug für das *Chinin* 2,5 und für das *Cinchonin* 2,71 Gram. *) Die Zusammensetzung des gebildeten Tannats lässt sich hiernach berechnen auf:

		in 100 Theilen
Chinin	1 At. 2145	28,19
Gerbsäure	1 - 5376	71,10
Cinchonin	1 At. 2003	27,17
Gerbsäure	2 - 5376	72,83.

Es sind demnach *zweifach saure Salze* (Bitannate), sie reagiren sauer und entsprechen dem von Herrn Pelouze angegebenen Mischungsgesetze.

Alkalimetrisches Verfahren, insbesondere auf die Chinarinde anwendbar. (Chininometrie.)

Probeflüssigkeit. — 10 Grammen ganz reiner pulverisirter Gerbesäure werden in 190 Grm. kaltem destillirten Wasser gelöst und durch Josephpapier filtrirt; nur unwägbare Spuren von Verunreinigungen dürfen dabei zurück bleiben. Diese Flüssigkeit enthält $\frac{1}{20}$ reine Gerbsäure; sie ist entweder farblos, oder sehr schwach grünlichbraun gefärbt, muss in einem vollen Glase aufbewahrt und nur sehr kurze Zeit vorher zubereitet werden.

Jeder Grad der Eprouvette des Alkalimeters von Décroizilles enthält 0,47 Grm. derselben, mithin 0,0235 Grm. reiner Gerbsäure, welche 0,0095 Grm. Chinin entsprechen. Man wird demnach nur nöthig haben, mit dieser Zahl die zur Abscheidung des Chinins verbrauchten Grade zu multipliciren. Gesetzt also, man habe den Versuch mit gewisser Menge *n* von China-

*) Die Lösung muss möglichst frei sein von Gallussäure, wenn man nicht in den Fall kommen will, eine grössere Zahl von Massen zu verbrauchen, als eigentlich erforderlich wäre; denn die organischen Gallate sind ziemlich löslich im Wasser. Von der Reinheit des Tannins wird man sich entweder durch die Analyse mit einem Antimonoxydsalz, welches für 100 Grammen einer $\frac{1}{10}$ haltigen Lösung 12,36 trocknen Antimontannats liefern muss, oder, nach dem Verfahren des Herrn Pelouze, mit Hülfe einer frischen enthaarten Haut, überzeugen können.

rinde angestellt, und diese habe zur vollständigen Fällung 100 Maasse der alkaloïmetrischen Flüssigkeit bedurft, so genügt es, diese Zahl 100 mit 0,0095 Grm. zu multipliciren, um den Chiningehalt = 0,95 Grm. in *n* Rinde zu erfahren.

Chinaprüfung mit der Probeflüssigkeit. — Man nimmt ungefähr 10 Pf. Rinden von der ganzen Quantität grauer oder gelber China, die man untersuchen will, lässt sie ohne Rückstand in feines Pulver verwandeln, und hat nun ein Gemenge, welches so ziemlich der ganzen Masse der Rinde entsprechen dürfte. Davon nimmt man sodann 1 Pf., behandelt dieses dreimal mit kochendem Alkohol von 32°, der jederzeit mit 8 Grm. Schwefelsäure angesäuert wird; man seihet heiss durch und presst jedesmal gut aus, schüttelt nachher die rothe saure Flüssigkeit mit einem passenden Ueberschusse von Bleihydrat*) bis zur vollständigen Entfärbung (welche sehr rasch erfolgt), filtrirt sorgfältig, fügt sodann eine kleine Menge oxalsauren Natrons oder Ammoniaks hinzu, um einen möglichen Kalk- oder Bleigehalt zu fällen, sättigt hierauf den alkalinischen Alkohol mit tropfenweis hinzugefügter Schwefelsäure und dampft zuletzt ab. Der schwach säuerliche Rückstand wird in reinem Wasser aufgenommen, filtrirt, um Chlorophyll oder grünes Harz abzuscheiden, gewogen und ein Zehntheil des Gewichts in eben angegebener Weise mit der *alkaloïmetrischen Flüssigkeit* behandelt, indem man allmälig und mit Vorsicht verfährt, gegen Ende sorgfältig filtrirt, auch vorsichtig den grössten Theil der freien Säure saturirt und endlich, nach vollständiger Fällung mit der Gerbsäure-Lösung, prüft, wie viel Grade des Alkalimeters von der Probeflüssigkeit erforderlich gewesen sind. Wären diese z. B. 127 Maass, 1,2 Grm. Chinin gewesen, so würde das Pfund Rinde 12 Grm. oder 3 Drachmen Chinin enthalten.

Dieser Versuch wird rasch von Statten gehen und wird, meint der Verfasser, bei Beobachtung der berührten Vorsichts-

*) „Ich habe mich davon überzeugt," bemerkt der Verfasser, „dass das Bleihydrat unter *diesen Umständen* keinen Einfluss auf das Chinin ausübt; denn als ich gleiche Mengen dieser Base 1) durch Gerbsäure unmittelbar bestimmte und 2) dieselbe zuvor in angesäuertem Alkohol löste, dann Bleihydrat hinzusetzte u. s. w. und nach dem Verdampfen in angesäuertem Wasser wieder aufnahm, so gab mir der Gerbestoff merklich das nämliche Resultat."

maassregeln, stets ein sicheres und genaues Resultat liefern. Da jeder Grad der Probeflüssigkeit nur einer sehr geringen Menge des Chinins entspricht, so werden sogar zwei oder drei überschüssige Maasse keinen bedeutenden Fehler im Resultate bewirken; indess könnte man mit einer Lösung des organischen Alkali's von bekannter Stärke auch diesen Ueberschuss leicht ermitteln, und gleichfalls in Rechnung bringen.

Herr Henry glaubt, dass diese Eigenschaft der Gerbsäure noch andere Anwendungen werde finden können, sowohl zur Prüfung des Opiums, der Krähenaugen, des Sabadillsaamens und des Sem. Staphys agriae auf ihren Alkaloïdreichthum, als auch zur Scheidung gewisser organischer Basen bei chemischen Analysen. Er ist gegenwärtig mit dem Verfolg dieser Untersuchungen, so wie mit dem genaueren Studium verschiedener Tannate mit organischen Basen beschäftigt, und verspricht die Mittheilung der Ergebnisse, wenn diese seinen Erwartungen entsprechen. (Eine Hauptschwierigkeit bei diesen Prüfungen wird immer die bleiben, dass mehrere durch die Gerbsäure fällbare Substanzen gemeinschaftlich vorkommen in den zur Prüfung damit empfohlenen Substanzen; man wird demnach nur ein summarisches Resultat von sehr relativem Werth erhalten. So z. B. wird vom Opium nicht blos dessen Morphin, oder Cinchonin, sondern auch das Narkotin und Codeïn gefällt. Aus demselben Grunde wird man auch bei den Chinaprüfungen nicht den Chinin oder Cinchoningehalt allein erfahren, was doch am wünschenswerthesten sein würde, sondern beide gemeinschaftlich, ohne Einsicht in ihr relatives Verhältniss. D. Red.)

II.

Versuche, die Wirkung des Gerbestoffs und mehrerer anderer Agentien auf die Wurzeln der Pflanzen betreffend,

von

PAYEN.

Journ. de Chim. méd. April 1834. S. 198 — 203.

Eine wichtige Frage, über welche die Meinungen der Agronomen getheilt waren, ist so eben von Herrn Silvestre,

dem Sohne, Correspondent der *Société d'agriculture*, aufgenommen worden.

Herr Silvestre hat mehrmals ausser Zweifel gesetzt, dass Bäume hinfällig werden, und in Kurzem absterben, wenn ihre Wurzeln mit den losgerissenen Ueberbleibseln der Wurzeln von an diesen Stellen gefällten Eichen in Berührung kamen. Verschiedene sich widersprechende, in mehreren Discussionen der *Société d'agriculture* angeführte Thatsachen machten die Erklärung dieser Erscheinung zweifelhaft, und liessen die Wirkung des Gerbestoffs in Ungewissheit, auf dessen Unschädlichkeit selbst mehrere andere Angaben hinwiesen.

Es schien mir, dass direkte Versuche über diesen Gegenstand zur Entscheidung dieser Frage würden beitragen können.

Ich hatte vorläufig gefunden:

1) dass der Gerbestoff die Wirkung jenes unmittelbaren Grundstoffs, dessen Entwickelung und Einfluss beim Keimen gewisser Saamen die Chemiker und Physiologen angenommen haben, der Diastase, völlig zu verhindern im Stande sei;

2) dass der Gerbestoff auf das Amidon (die im Satzmehle von einer Hülle umschlossene organische Substanz) wirke, indem es dessen Theile zusammenzieht, es minder löslich macht, und sogar die Wirkung zerstört, durch Jod eine blaue Färbung anzunehmen.

Endlich weiss man schon längst, dass der Gerbstoff verschiedene stickstoffhaltige Substanzen aus ihren Auflösungen fällt, und Herr Pélouze hat neuerdings gezeigt, dass dieser nämliche Körper stabile Verbindungen mit den Metalloxyden in bestimmten Verhältnissen zu bilden und die Rolle der Säure zu spielen vermöge; dass endlich seine freiwillige Veränderung Anlass gebe zu einer reichlichen Bildung von Gallussäure.

Es schien demnach ziemlich wahrscheinlich, dass der Gerbestoff, der so kräftig auf verschiedene Produkte der Vegetabilien einwirkt, und zur Abänderung der elektro-chemischen Reaktion der mit den Wurzeln in Berührung stehenden Basen beitragen kann, einen ausgezeichneten Einfluss, sowohl auf die Erscheinungen der Keimung, als auf die anderweitigen Entwickelungen der Pflanzen ausüben möge.

Um diesen Einfluss nun beobachten, und mit den Wirkungen anderer Agentien vergleichungsweise schätzen zu können,

habe ich Saamen von Waizen, Gerste, Hafer und vom türkischen Korne mit gleichen Mengen folgender Flüssigkeiten, alle unter übrigens gleichen Umständen, in Berührung gebracht:

1) Lufthaltiges, destillirtes Wasser;

2) Dieselbe Flüssigkeit mit 0,01 seines Gewichts von einer bei 10° Temperatur gesättigten Lösung des kohlensauren Natrons;

3) Wasser, welches nicht mehr als 0,001 von derselben gesättigten alkalischen Lösung enthielt.

4) Eine 0,001 reinen Gerbestoff enthaltende Lösung;

5) Eine 0,001 Schwefelsäure enthaltende Lösung;

6) Destillirtes mit Kalk gesättigtes Wasser.

In dem destillirten Wasser, in der Flüssigkeit, die 0,001 von der Lösung des kohlensauren Natrons, und in der Lösung, welche 0,001 Gerbestoff enthielt, fand die Keimung in obiger Reihenfolge Statt; in den drei anderen Flüssigkeiten (von 0,001 Säure, 0,01 kohlensauren Natrons und in der mit Kalk gesättigten) vermochte sie nicht einzutreten.

Das destillirte Wasser wurde bald schwach sauer. Die Entwickelung der Stengel von dem grössten Theile der Saamen, die anfangs ein wenig schneller, als in der Flüssigkeit mit 0,001 kohlensaurer Natronlösung vorschritt, verlangsamte sich im Vergleiche mit derjenigen, die in dieser letztern Flüssigkeit Statt fand.

Als diese letztere von durch die Vegetation ausgeschiedener Säure neutralisirt wurde, stellte man das ursprüngliche Verhältniss des alkalinischen Salzes wieder her. In beiden Flüssigkeiten hatten die meisten Wurzeln und grünen Stengel nach Verlauf von 14 Tagen eine Länge von mehreren Centimetern erreicht.

In der Auflösung von 0,001 Gerbestoff nahmen alle Würzelchen nach und nach eine braune Färbung an, und entwikkelten sich nur sehr wenig und unvollkommen. Die Blattfederchen blieben weisslich, aber sie entwickelten sich nicht zu grünen Stengeln. Von Seiten dieser Flüssigkeit wurde demnach eine sehr deutliche, jede weitere Entwickelung hemmende Wirkung ausgeübt.

Als die geringe Verhältnissmenge des freien Gerbestoffs, in Folge seiner Reaktion auf das Satzmehl und auf den Kleber

der Saamen verschwand, so trieben einige derselben seitenständige Wurzeln, welche weiss blieben, während die ersten Würzelchen sehr kurz und braun ohne irgend ein Zunehmen verharrten, was ebenfalls die Zerstörung ihrer schwammigen Endtheile, ohne dass demohnerachtet das Leben im Embryo erloschen wäre, beweist. In der That ging fernerhin die Entwickelung des Blattfederchens zu einem grünen Stengel, dem Fortschreiten der neuen Wurzeln gemäss, von Statten. Ein gleiches Verhalten zeigten mehrere nach der Reaktion des Gerbestoffs in reines Wasser gebrachte Saamen; der grösste Theil trieb seitenständige Würzelchen, die alsdann zur Entwickelung des Blattfederchens beitrugen.

Da ich die Wirkung derselben so schwachen Gerbestofflösung auf das Fortschreiten einer thätigen Vegetation beobachten wollte, so pflanzte ich mehrere Pflänzchen von im destillirten Wasser entwickelten Waizen, dessen Wurzeln bereits eine Länge von 3 bis 5 Centim. erreicht hatten, in dieselbe über, indem ich vergleichungsweise andere Körner im Wasser fortwachsen liess.

Während zwei Tagen differirten die Wirkungen wenig bemerkbar, in der Folge aber nahmen, in der Lösung des Gerbestoffs, die Wurzeln augenscheinlich eine bräunliche Färbung an, die constant an allen schwammigen Enden, wo sich die Veränderung zuerst gezeigt hatte, viel dunkler war, und die sich nach und nach der Flüssigkeit mittheilte.

Die Stengel wurden stufenweise blässer grün, späterhin schwach gelblich; die Entwickelung der Wurzeln hörte auf, und die der Stengel verlangsamte sich dergestalt, dass nach Verlauf von 10 Tagen ihre Länge fast um die Hälfte geringer war, als diejenige, welche ähnliche Saamen im blossen Wasser erlangt hatten.

In einer, 0,002 reinen Gerbestoffs enthaltende Lösung wurden die schwammigen Enden der Wurzeln von Waizenkörnern nach Verlauf von 24 Stunden, bei 15° bis 17° Temperatur. merklich gebräunt.

Als ich, mit Herrn Turpin, die Wurzeln, deren Entwickelung durch den Gerbestoff gehemmt worden war, unter dem Mikroskop untersuchte, so fanden wir, dass ihre schwammigen Enden undurchsichtig und ganz verstopft worden waren, und dass in den früher entwickelten Theilen die Undurchsichtigkeit

zwar geringer war und die Kanäle wahrnehmen liess, diese aber waren vollständig verstopft, braun und nicht mehr durchscheinend; während im Normalszustande befindliche frische und durchsichtige Wurzeln von Gramineen, vergleichungsweise beschauet, auf dem Objektträger ein Bild gaben, in dem alle Linien ihrer Organisation, von den jüngsten Enden gegen den Stengel aufsteigend, wo deren früher gebildeten Theile damit zusammentrafen, stufenweise dichter zusammen gedrängt und stärker erschienen.

Es war demnach augenscheinlich, dass die vorangeführte Reaktion, indem sie die am schwächsten organisirten Theile energisch angreift, durch welche deren Verlängerung sich bewerkstelligen soll, und überdiess alle Communikation zwischen den verschiedenen Theilen der Wurzeln und der Stengel unterbricht, die Entwickelung der einen hemmen, und die der andern beträchtlich verlangsamen, und selbst ihre Existenz in Gefahr setzen muss.

Aus den vorhergehenden Thatsachen scheint mithin geschlossen werden zu müssen:

1) Dass der Gerbestoff selbst in schwachen Verhältnissmengen auf die Wurzeln gewisser Pflanzen eine tödliche Wirkung ausübt;

2) Dass die Säuren in gewissen, selbst schwachen Verhältnissmengen dem Keimen und der Entwickelung der Pflanzen nachtheilig sind;

3) Dass eine schwache alkalische Reaktion dem Fortschreiten der Vegetation günstig ist;

4) Dass die Sättigung der beim Keimen entwickelten Säure die Fortschritte desselben beschleunigt und die fernerweitige Entwickelung begünstigt.

Diese drei letzten Resultate stimmen mit einer Menge von praktischen Thatsachen überein, und mit den Beobachtungen über den Einfluss der Ausflüsse einiger Fabriken, verschiedener Arten von Dünger und anderer äusserer Agentien der Vegetation, die ich der Akademie und der Centralsocietät der Agrikultur vorzulegen die Ehre gehabt habe.

Sie geben Rechenschaft von einer der nützlichen Wirkungen des Kalkes, der Pflanzenaschen, des Kalkmergels u. s. w.

und von dem nachtheiligen Einflusse in zu starken oder ungleich vertheilten Verhältnissmengen alkalischer Substanzen.

Man kann ferner aus diesen und mehreren andern Versuchen schliessen, dass die Kalkfelsen oder deren langsam verwitterte und durch die von den Wurzeln ausgeschiedene Säure zersetzte Trümmern Kohlensäure entwickeln und dadurch zur Ernährung der Pflanzen beitragen.

Diese Thatsachen stehen überdiess im Einklange mit den Folgerungen aus dem schönen Versuche der Herren Becquerel, Dutrochet und Edwards.

Nachschrift der Redaktion.

Die Versuche Matteucci's und Becquerel's über das Keimen, welche wir unlängst in dieser Zeitschrift mitgetheilt haben (vgl. Bd. II. H. 6. S. 396.), stimmen, wie man sieht, mit vorstehenden Erfahrungen Payen's recht gut zusammen; nicht ganz so verhält es sich aber mit den Ergebnissen, die aus Hrn. Professor Göppert's in Breslau Versuchen über das Keimen der Saamen hervorgegangen sind. Diese finden sich nach Göppert's verdienstvoller Schrift *über die Wärmeentwickelung in den lebenden Pflanzen*, Wien bei Gerold 1832, und nach Froriep's Notizen 1834. Nov. 861. S. 33 — 38 zusammengestellt im *Pharmac. Centralblatt* 1834 Nov. 42. S. 655 — 657, und verdienen auch hier eine Stelle:

1) „Die Saamen nehmen bei gleichem Gewicht und unter gleichen zum Keimen erforderlichen Umständen aus einer grössern Menge gegebener Flüssigkeit immer nur eine sich gleichbleibende Menge Wasser zu sich, so dass man aus dem verschiedenen Gewichte der Saamen die Quantität Wasser berechnen kann, die sie zum Keimen erfordern."

2) „Das Licht übt weder bei der Einsaugung, noch bei dem darauf erfolgenden Keimen irgend einen besondern schädlichen oder fördernden Einfluss aus, wie Bertholon, Th. von Saussure und Link gegen Ingenhouss und Sennebier schon früher behaupteten."

3) „Die Saamen können die zum Keimen nöthige Quantität Wasser unter Umständen verlieren, und wieder aufnehmen, ohne dass dadurch ihre Keimfähigkeit vernichtet wird, was

sich dem schon früher von Saussure für junge, schon gekeimte Pflanzen beobachteten Resultat anschliesst. Dieser fand nämlich, dass mehrere Arten von Körnerfrüchten, welche auf der Oberfläche des Bodens gekeimt haben, ohne in denselben eingedrungen zu sein, später von der Sonne so stark als möglich ausgetrocknet werden können, ohne hierdurch etwas anderes, als einen blossen Scheintod zu erleiden, indem sie bei Zutritt der Feuchtigkeit sich wieder beleben, und nur mit Verlust des Würzelchens, welches sich neu erzeugt, weiter wachsen."

4) „Die Saamen erlangen nach dem Austrocknen beim abermaligen Einweichen (wenn sie nämlich vorher schon die zum Keimen nöthige Menge Wasser in sich genommen hatten) die merkwürdige Fähigkeit, die erforderliche Flüssigkeit nicht nur schneller aufzusaugen, sondern auch in ungleich kürzerer Zeit zu keimen. Doch bleibt ihnen dieses Vermögen nur vier Wochen lang; später verhalten sie sich wieder wie solche, die das erste Mal mit Wasser in Berührung kommen. Auch Saussure beobachtete ein ähnliches Verhalten an den gekeimten Pflanzen, von denen die meisten 1/4 Jahr lang im Besitze der Fähigkeit blieben, wieder aufzuleben."

5) „Während des Keimens der Saamen wird Wärme frei, deren Entwickelung jedoch, wie die mit getödtetem Saamen angestellten Gegenversuche bewiesen, nicht allein durch den chemischen Process der dabei stattfindenden Zuckerbildung, sondern vielmehr durch die Lebenskraft der Pflanze vermittelt wird, folglich als das Resultat des lebendigen organischen Processes anzusehen ist."

6) „*Jod* und *Brom* üben eine gleiche keimungsbefördernde Wirkung aus, als *Chlor*, wie denn z. B. ein 15 Sekunden langer Aufenthalt der Saamen von *Camelina (Myagrum) sativa* hinreichte, die Entwickelung der Keime schon nach wenigen Stunden hervorzurufen, während dies im blossen Wasser erst innerhalb 24 Stunden erfolgte."

7) „Wendet man Salzsäure, Jodwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure in so verdünntem Zustand an, wie sie eine Chlor-, Jod- oder Bromlösung von bestimmter Stärke bei Berührung mit organischen Substanzen zu bilden im Stande ist, so keimen die Saamen darin eben so rasch, als in den Lösun-

gen dieser einfachen Stoffe, woraus erhellt, dass bei den Wirkungen der letzteren weder der etwaige aus dem Wasser ausgeschiedene Sauerstoff, noch irgend ein anderer Stoff, sondern allein die neugebildete Säure die keimungsbefördernde Wirkung ausübt."

8) Auch alle übrigen Säuren, wie Schwefel-, Salpeter-, Wein-, Benzoë-, Citronen-, Klee-, Essig- und Gallussäure beschleunigen im verdünnten Zustande das Keimen, und war der Grad der nöthigen Verdünnung bei den verschiedenen Saamen auch verschieden. So z. B. erforderte Essigsäure mindestens 400, Schwefel-, Salpeter-, Salz- und Kleesäure immer 100 Theile Wasser, Phosphorsäure und Weinsäure nur 50 Theile; concentrirtere Lösungen wirkten tödtend ein. Dagegen ging der Grad der Verdünnung, den sie unbeschadet ihrer keimungsbefördernden Eigenschaften erleiden konnten, bei den meisten fast über die Grenzen der chemischen Reaktion hinaus. So zeigte sich die Phosphorsäure in 4800facher, Salz- und Schwefelsäure in 8000facher, Essigsäure in 16,000facher, Citronen und Kleesäure in 20,000facher, Salpeter- und Weinsäure in 25,000facher Verdünnung noch wirksam."

9) „Ein ganz entgegengesetztes Verhalten zeigten die *fixen Alkalien*, das Kali und Natron, die, in verdünnterem Zustand, eine, das Keimen retardirende, Wirkung ausübten, so dass die Saamen in diesen Flüssigkeiten an 24 bis 30 Stunden später, als in reinem Wasser keimten, doch waren die Grenzen, innerhalb welcher die Verdünnung derselben noch Wirkung ausübte, nicht so ausgedehnt, und bewegten sich nur zwischen 400 und 40,000."

10) „Die Saamen aus den einzelnen Familien zeigten in den angegebenen Beziehungen oft Abweichungen von einander, und boten Anomalien dar, zu deren Aufklärung noch eine höchst ausgedehnte Reihe von Experimenten nöthig ist. Am schnellsten und besten gelangen die Versuche mit Saamen aus den Familien der Cruciferen."

11) „Da nun erwiesen ist, dass die Säuren die Stelle des Chlors zur Beförderung der Keimung vertreten können, so fällt der Einwand hinweg, der bisher die Anwendung dieses Mittels im Grossen verhinderte."

Dieser Gegenstand ist von eben so grosser praktischer

Wichtigkeit, als von wissenschaftlichem Interesse, und verdiente daher ein fortgesetztes Studium, von welchem denn auch die Erklärung oder Beseitigung der scheinbar grossen Widersprüche in einigen Resultaten des deutschen Naturforschers mit denen der französischen erwartet werden darf.

III.

Verfahren zur Gewinnung der Gallertsäure und der gallertsauren Alkalien,

von

Simonin zu Nancy.

(Journ. de Pharm. Aug. 1834. S. 476 — 478.)

Bis jetzt ist die Anwendung der Gallertsäure und ihrer Salze, um auf der Stelle Gelée zum medizinischen Gebrauche oder zum Wohlgeschmacke zu bereiten, nicht so allgemein, wie sie es zu sein verdient. Bei Erwägung der Ursache glaubte ich, dies möge vielleicht an der Schwierigkeit ihrer Bereitung liegen, und an ihrem ziemlich hohen Preise in Folge dessen. In der That ist die Arbeit misslich und langwierig, und gelingt den an die dazu erforderlichen Manipulationen nicht gewohnten Personen nicht immer; der Zweck dieser Notiz ist, dieselbe beträchtlich abzukürzen durch Anwendung einer bisher unbenutzt gebliebenen werthlosen Substanz, die deshalb von den Apothekern und Conditoren, welche den Johannisbeerensyrup ohne Gährung bereiten, (welche Methode, im Vorbeigehen gesagt, sicherlich die beste ist, und ausschliesslich angenommen werden sollte) in grosser Menge weggeworfen wird.

Die Operationsweise, die ich mit Benutzung von Braconnots Beobachtungen über die Umwandelung des Pektins in Gallertsäure durch die fixen Alkalien seit mehreren Jahren in Anwendung setze, ist folgende:

Man trennt von dem Johannisbeersafte das Pektin oder die Gallerte, die nach dessen Vermischung mit dem Safte von sauren Kirschen darin sehr reichlich sich bildet, wäscht sie, um sie von der färbenden Substanz möglichst zu befreien, und

lässt sie mit einer hinlänglichen Menge sehr schwacher, kaustischer Kalilauge kochen; hierauf seihet man, um die etwa beigemengten Beerenreste zu trennen, die stark gefärbte Flüssigkeit, welche das gallertsaure Kali enthält, durch grobe Leinwand.

Man zersetzt dieses Pektat, indem man nach und nach unter Umrühren eine hinlängliche Menge flüssigen Chlorkalkes hinzugiesst, wodurch die Flüssigkeit schnell entfärbt wird; es bilden sich weisse Flocken von gallertsaurem Kalk, die man auf Leinwand sammelt, alsdann in mit Salzsäure schwach angesäuertes Wasser einrührt, welche sie zersetzt und den Kalk auflöst. Die Gallertsäure wird nun zum Abtröpfeln auf Leinwand gebracht, zur völligen Entfernung eines Ueberschusses von Clorkalk und Säure sorgfältig und anhaltend mit destillirtem oder Regenwasser gewaschen, und hierauf schwach ausgedrückt, um den grössten Theil des darin enthaltenen Wassers zu entfernen.

In diesem Zustand ist die Gallertsäure beinahe farblos, durchscheinend und hat die Form einer compakten Gallerte; sie verbindet sich in grösster Leichtigkeit mit den Alkalien, einige Tropfen Ammoniak reichen hin, sie flüssig zu machen, wobei sie sich braun färbt. Falls man gallertsaures Ammoniak bereiten will, fügt man so viel von diesem Alkali hinzu, als erforderlich ist, um ihr die Consistenz eines klaren Syrups zu geben, den man durch graues Fliesspapier filtrirt, und hierauf in nicht sehr dicken Schichten auf Schüsseln von Porzelian oder von Fayence bringt, und der Wärme einer Trockenkammer oder der Augustsonne aussetzt. Er trocknet schnell aus, schrumpft zusammen, und löst sich in braunen, durchscheinenden, glasigen Blättern von den Gefässen ab; dies ist das trokkene gallertsaure Ammoniak, welches völlig auflöslich in Wasser ist, und woraus Alkohol und Zucker die Gallertsäure in Form einer voluminösen Gallert abscheiden.*)

Wenn man anstatt Ammoniak, Natron oder kaustisches Kali anwendet, so werden die Pektate dieser Basen gebildet.

Sehr wichtig ist es, sich eines Wassers zum Auswaschen

*) Man sehe die Abhandlung meines gelehrten Landsmannes, Herrn Braconnot's, in den *Ann. de Chim.* etc. T. XXX. S. 96.

zu bedienen, welches weder Kalk, noch Kalksalze enthält; die geringste Menge, welche sich darin befindet, würde hinreichen, gallertsauren Kalk wieder zu erzeugen, und die Operation misslingen zu lassen.

Aus 200 Pfund rother Johannisbeeren erhielt ich beinahe 8 Unzen gallertsaures Ammoniak, welches im Stande ist, dem 200fachen seines Gewichts Wasser Gallert-Consistenz zu geben.

Wenn man eine grosse Quantität Gallertsäure zu bereiten hätte, so könnte man durch den Mangel an destillirtem oder Regenwasser in Verlegenheit gesetzt werden; mit Erfolg habe ich dieses indess durch Quell- oder selbst Brunnenwasser, woraus ich den Kalk durch ein wenig Kali hinweggeschafft hatte, ersetzt. Man muss sich aber wohl hüten, dass es nicht alkalisch werde, denn sonst würde es gegen Ende des Auswaschens die Gallertsäure auflösen, und die Menge dieses Produktes vermindern.

III.

Ueber die Destillation des benzoësauren Kalks,

von

Eugène Peligot.

Eine in der Pariser Akademie am 19ten Mai 1834 gelesene Denkschrift.

(Ann. de Chim. et de Phys. Mai 1834. T. LV. S. 59 — 72.)

Seit die Herren Dumas und Liebig die wahre Natur des brenzlichen Essiggeistes kennen gelehrt haben, ist die Aufmerksamkeit der Chemiker durch die Erzeugungsweise dieser merkwürdigen Substanz erweckt, und verschiedentlich auf die Modifikationen derselben Gattung gerichtet worden, welche die organischen Säuren in freiem oder gebundenem Zustande durch die Wirkung einer zu deren Zersetzung hinreichenden Temperatur zu erleiden fähig sind.

So hat Herr Bussy neuerdings gezeigt, dass die Fettsäuren, über Kalk destillirt, eines Theils Kohlensäure erzeugen, andern Theils neue Produkte, deren Zusammensetzung von der Art ist, dass sie diejenigen der ursprünglich angewandten Kör-

per repräsentirt, weniger der verlorenen Kohlensäure, die in der Retorte, verbunden mit der angewandten Base, zurückbleibt.

Noch später hat Herr Pelouze, nach Beobachtung analoger Modifikationen bei der Gallussäure und Pyrogallussäure diese Frage von einem allgemeinen Gesichtspunkt aus ins Auge gefasst und, durch vergleichende Prüfung der bereits bekannten Thatsachen mit den ihm eigenthümlichen, als allgemeines Gesetz festgestellt, dass diese Art der Zersetzung auf alle die organischen Säuren anwendbar wäre, die durch Wirkung der Hitze brenzliche Körper (corps pyrogénés) zu erzeugen im Stande sind.

Endlich hat Herr Mitscherlich in Deutschland so eben eine Abhandlung publicirt, worin er feststellt, dass man bei der Destillation von einem Theile krystallisirter Benzoësäure und drei Theilen gelöschten Kalks ein Oel erhalte, dessen Zusammensetzung, nach ihm, mit der Kohlensäure des Kalkes die Zusammensetzung der angewandten Benzoësäure repräsentirt. Er hat der bei dieser Destillation nur allein und im reinen Zustand erhaltenen Substanz den Namen *Benzin* gegeben.

Die Hauptresultate der Arbeit, die ich der Akademie vorzulegen die Ehre habe, waren bereits publicirt*), als in Deutschland Mitscherlich's Abhandlung erschien; es ist daher keineswegs Geist des Widerspruchs, dass ich mich heute auf demselben Gebiete mit diesem ausgezeichneten Chemiker befinde. Man wird überdiess sehen, dass der Mangel an Uebereinstimmung, der in unserer Erklärungsweise dieser Zersetzung besteht, wesentlich davon herrührt, dass unser Scheidungspunkt nicht der nämliche ist; denn während ich mich des krystallisirten benzoësauren Kalkes bedient habe, hat Mitscherlich ein Gemenge von Benzoësäure und Kalk angewandt, in welchem der Kalk im Ueberschusse vorhanden war.

*) Das Vorhandensein des Doppelt-Kohlenwasserstoffs (des *Benzins* Mitscherlich's) und des Naphtalins in den Produkten der Destillation des benzoësauren Kalks ist bereits in einem Briefe, den ich an die Akademie der Wissenschaften am 14ten Oktober 1833 gerichtet habe, angekündigt worden. Die Abhandlung des Herrn Mitscherlich findet sich in Poggendorffs Annalen von demselben Monate; folglich ist sie im November publicirt worden.

Von dieser verschiedenen Operationsweise hängt aber die Bildung mehrerer Substanzen im ersten, und die einer einzigen Substanz im zweiten Fall ab.

Wie dem auch sei, die bei der Destillation des benzoësauren Kalks erhaltenen Produkte reihen sich an diejenigen an, die den ersten Rang in der Klasse der brenzlichen Substanzen einnehmen, und die man nunmehr als genau bestimmt betrachten kann; den in dieser Abhandlung aufgezeichneten Versuchen zu Folge haben sie aber das Eigenthümliche, dass sie bei ihrer Erzeugung eine Verwickelung darbieten, die bis jetzt noch beispiellos war, und nichts destoweniger, weit entfernt die Nettigkeit der Erscheinungen im Mindesten zu gefährden, die Zersetzung der Benzoësäure in allen ihren Phasen zu verfolgen gestattet.

Wenn man den neutralen krystallisirten benzoësauren Kalk der Destillation unterwirft, so wird bei ungefähr 300° Temperatur eine braune ölige Materie von grösserer Dichtigkeit als Wasser erzeugt; übrigens hat sich kohlensaurer Kalk gebildet.

Diese obige Materie ist ein Gemenge von mehreren in Zusammensetzung und Eigenschaften sehr verschiedenen Substanzen. Sie lassen sich leicht von einander trennen, und aus ihrem vergleichenden Studium geht klar die eigenthümliche Rolle hervor, die jede einzelne derselben bei der Zersetzung des ursprünglichen Körpers hat spielen müssen.

Um sie zu isoliren, destillirt man zuerst das rohe Oel aus dem Marienbade. Bald geht ein wasserhelles Oel über, welches leichter als Wasser und von durchdringendem Geruch ist, der etwas an den der bittern Mandeln erinnert; dieses Oel kommt ungefähr bei 82° ins Sieden. Ich werde weiterhin auf dessen Natur und Eigenschaften zurückkommen.

Wird die Destillation über freiem Feuer fortgesetzt, so erhält man anfangs Wasser, dann ein zweites Oel, welches erst mindestens bei 250° siedet. Dieses Oel enthält gewöhnlich eine weisse, feste, krystallinische Substanz aufgelöst, welche mit ihr übergeht, und die zum Theile beim Erkalten sich ausscheidet; diese dritte Substanz ist *Naphtalin*.

Setzt man dieses Oel einer Kälte von 20° unter dem Gefrierpunkte aus, so trübt es sich, nimmt das Ansehen einer Emulsion an, und beim längern Stehen in dieser kaltmachenden

Mischung trennt sie sich in zwei Schichten. Das oben aufschwimmende Oel kann als rein angesehen werden. Ich bezeichne diese Substanz mit dem Namen *Benzon*, gemäss ihrer Analogie mit dem *Aceton* und *Margaron*.

Das *Benzon* ist das Hauptprodukt der Destillation benzoësaurer Salze. Wahrscheinlich würde es sich allein erzeugen, wenn es gelänge, die zu dessen Bildung erforderliche Temperatur nicht zu überschreiten, und wenn man überdiess ein völlig wasserleeres Benzoat destillirte.

Ich werde in der That zeigen, dass die beiden anderen Substanzen als Produkte der Zersetzung des Benzons betrachtet werden können.

Die Analyse dieses Oels, nach dem gewöhnlichen Verfahren angestellt, lieferte mir:

	I.	II.
Substanz	0.461	0.418
Kohlensäure	1,452	1.325
Wasser	0,233	0,218.

Diess giebt:

	I.	II.
Kohlenstoff	87,1	87,6
Wasserstoff	5,6	5,7
Sauerstoff	7,3	6,7
	100,0	100,0.

Diese Resultate stehen mit folgender Formel im Einklange:

C_{26}*)	994.7	86,5
H_{10}	62,5	5,4
O	100,0	8,1
		100,0.

Wenn man nun von $C_{28}\ H_{10}\ O_3 + CaO$, durch welche Formel der trockne benzoësaure Kalk repräsentirt wird, $C_2\ O_2 + Ca\ O$ abzieht, d. h. den gebildeten kohlensauren Kalk, den man in der Retorte findet; so bleibt $C_{26}\ H_{10}\ O$ übrig. Diess ist genau die Zusammensetzung, welche ich vom Benzon erhalten habe.

Diese Reaktion ist in allen Punkten mit derjenigen vergleich-

*) Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass hier, nach gewöhnlicher Weise der französischen Chemiker, (von denen indess der Verf. nachstehender Abhandlung und einige Andere neuerdings eine Ausnahme machen) 2 At. Kohlenstoff 1 At. nach Berzelius (der bei uns gewöhnlichen Annahme) entsprechen. D. Red.

bar, welche der essigsaure Kalk unter ähnlichen Umständen liefert; der hieraus hervorgehende Körper ist der Brenzessiggeist der Benzoësäure.

Ich gehe nun zu seinen hervorstechendsten Eigenschaften über. Es ist ein ziemlich dickes, wenn es rein ist farbloses, gewöhnlich aber bernsteinfarbiges Oel; sein Geruch, den ich nicht genau zu bestimmen weiss, hat, obwohl er ein wenig empyreumatisch ist, doch nichts Unangenehmes; seine Dichtigkeit ist geringer als die des Wassers; sein Siedpunkt ist höher als 250°. Es destillirt also erst in viel höherer Temperatur, als die Benzoësäure selbst; daher die Nothwendigkeit erhöhter Temperatur zur Zersetzung der benzoësauren Salze.

Das *Benzon* scheint von der Salpetersäure und vom Kali nicht angegriffen zu werden; die Schwefelsäure aber färbt es braun, selbst in der Kälte, und zersetzt es vollständig.

In Berührung mit Chlorgas erzeugt es, selbst in zerstreutem Licht, eines Theils Salzsäure, und andern Theils ein krystallinisches Produkt, welches ich späterhin zu studiren mir vorbehalte.

Das *Naphtalin* anlangend, welches ich von dem Benzon, wovon es durchdrungen war, durch Pressen zwischen Josephpapier und durch Sublimation getrennt habe, will ich nicht von seinen Eigenschaften sprechen, die hinlänglich bekannt sind, sondern mich nur damit begnügen, dessen Indentität mit demjenigen nachzuweisen, welches man bei Destillation der Steinkohlen erhält.

Dieses *Naphtalin*, welches völlig weiss ist, schmilzt bei 78°, siedet bei 210°, krystallisirt in rhomboidalen Blättern. Diese Eigenschaften, die ich an jener Substanz aufgefunden, bevor ich dessen Natur erkannte, sind dieselben, welche, wie man weiss, dem Naphtalin der Steinkohlen angehören.

Hier die Analyse desselben:

Angewandte Substanz	0,304
Kohlensäure	1,030
Wasser	0,171.

Diess giebt:

Kohlenstoff	93,75
Wasserstoff	6,24
	99,99.

Diese Resultate fallen mit folgender Formel zusammen:

C_{10}	382,6	93,86
H_4	25,0	6,14.

Ich brauche wohl nicht erst zu erwähnen, dass das bei der Destillation des benzoësauren Kalks erzeugte Naphtalin keineswegs jenen abstossenden Geruch hat, der jederzeit dasjenige begleitet, welches der Steinkohlentheer liefert; aber es behält den Geruch des Benzons, was anzudeuten scheint, dass das Naphtalin an und für sich eine ganz geruchlose Substanz sei, aber sehr hartnäckig den Geruch der Körper zurückhalte, mit denen es in Berührung gewesen, gleich wie die Benzoësäure so hartnäckig den Geruch nach Vanille oder den nach Pferdeharn, je nach der Quelle ihres Ursprungs, zurückhält.

Ich komme nun zu der dritten Substanz, welche bei der Destillation des rohen Produktes der Zersetzung aus dem Marienbade aufgefangen worden.

Diess ist ein völlig wasserhelles und farbloses, sehr fluides Oel von grösserer Leichtigkeit als Wasser; sein Geruch ist frisch und aromatisch; es siedet ungefähr bei 82°.

Nach zum zweiten Male wiederholter Rektifikation habe ich diese Substanz durch Kupferoxyd analysirt, wobei ich, ihrer grossen Flüchtigkeit wegen, Sorge trug, sie in einer kleinen, ausgezogenen Glaskugel abzuwägen.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

	I.	II.	III.
Substanz	0,264	0,504	0,212
Wasser	0,185	0,350	0,150
Kohlensäure	0,885	1,698	0,711

Zahlen, welche, auf Hunderttheile reducirt, geben:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	92,7	93,2	92,7
Wasserstoff	7,7	7,7	7,8

und mit folgender Formel übereinstimmen:

C_6	229,50	92,45
H_3	18,73	7,55.
	248,20	100,00.

$C_6 H_3$ ist die Formel der einen der von Faraday in den Produkten der Zersetzung des Oels in der Hitze entdeckten Kohlenwasserstoffarten; diejenige, welche bei der Destillation der benzoësauren Salze entsteht, besitzt überdiess die nämli-

chen Eigenschaften, wie jene Substanz, welche ich, wie Faraday, mit dem Namen des Doppelt-Kohlenwasserstoffs bezeichnen werde.

Der Doppelt-Kohlenwasserstoff erstarrt, bis zu einigen Graden unter Null erkaltet, zu einer krystallinischen, harten spröden Masse von starkem Glanz.

Schwefelsäure, Salzsäure und Alkalien scheinen nicht darauf zu wirken. Ueberhaupt wiedersteht er den gewöhnlichen Reagentien, mit Ausnahme der Salpetersäure, welche ihn angreift, und des Chlors, sehr kräftig.

Wenn man eine kleine Menge desselben in eine Flasche mit trocknem oder feuchtem Chlorgase schüttet, und die Flasche an einen dunkeln Ort stellt, so entsteht keine wahrnehmbare Erscheinung; im zerstreuten Lichte sieht man einige weisse Wolken entstehen, als Anzeichen einer Reaktion, die indess bald ihr Ende erreicht; bringt man die Flasche aber in das Sonnenlicht, so wird sie alsbald von dicken Dämpfen erfüllt, eine beträchtliche Hitze erzeugt sich und binnen fünf Minuten ist alles Chlor verschwunden. Man findet die Flasche bald mit durchsichtigen zerreiblichen Krystallen von vollkommen weisser Farbe ausgekleidet, wenn das Chlor nicht im Ueberschusse vorhanden war. Mittelst Wassers, von dem sie nicht gelöst werden, lassen diese leicht sich losmachen.

War das Chlor aber im Ueberschusse vorhanden, so fällt die Reaktion anders aus: die Krystalle erzeugen sich zwar jederzeit, indess sind sie dann von einer andern, halbstarren, Faden ziehenden, orangefarbigen Substanz durchzogen, die wahrscheinlich reicher ist an Chlor, als die so eben beschriebene. Uebrigens hat sich viel Salzsäure dabei gebildet.

Diese beiden Substanzen lassen sich durch Behandlung mit heissem Alkohol, in welchem die zweite viel weniger löslich ist als die erste, leicht von einander abscheiden; beim Erkalten krystallisirt jene allein heraus.

Ich habe zwei Analysen mit diesen Krystallen angestellt; die erste nach blossem Austrocknen zwischen zusammengefaltetem Papier, und die zweite, nachdem sie geschmolzen worden.

	I.	II.
Substanz	0,314	0,427
Wasser	0,075	0,077
Kohlensäure	0,292	0,396

Diess giebt:

Kohlenstoff	25,6	25,50
Wasserstoff	2,6	2,06
Chlor	71,8	72,44
	100,0	100,00.

Und als Formel:

C_6	229,56	25,16
H_3	18,73	2,00
Cl_3	663,96	72,78
	912,25	100,00,

welche eine einfache Verbindung von Chlor und Doppelt-Kohlenwasserstoff repräsentirt, die mit dem Liquor der Holländer zu vergleichen ist, wiewohl die Volumina nicht in den nämlichen Verhältnissen verbunden und verdichtet sein mögen.

Hier einige Eigenschaften dieses Chlorürs:

Es ist in Wasser unlöslich und wird davon nicht verändert, löst sich aber in Alkohol, vorzüglich in heissem; im Aether ist es leicht löslich und beim freiwilligen Verdampfen desselben erhält man es in schönen glänzenden Blättern. Es schmilzt wie Oel, und einmal geschmolzen wird es nur erst bei 50° wieder fest. Da es ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so bringt man es nichts destoweniger nur mit grosser Mühe im kochendem Wasser zum Schmelzen. Es kommt gegen 150° ins Sieden und destillirt dann ohne einen Rückstand zu hinterlassen; nichts destoweniger hat es nunmehr einen Geruch nach Chlor und nach Bittermandelöl angenommen, was darauf hinzudeuten scheint, dass eine kleine Quantität davon sich hierbei zersetzt habe.

Nachdem wir nun die Zusammensetzung und die Eigenschaften jener drei Substanzen, welche der benzoësaure Kalk bei seiner Destillation liefert, des Benzons, des Naphtalins und des Doppelt-Kohlenwasserstoffs, kennen gelernt haben, so will ich versuchen, ihr gleichzeitiges Vorkommen unter diesen Umständen auf rationelle Weise zu erklären.

Ich setze zunächst voraus, dass der in Gebrauch genommene benzoësaure Kalk vollkommen wasserleer sei; so wird dessen Zusammensetzung repräsentirt durch:

$$C_{28}\ H_{10}\ O_3 + Ca\ O.$$

Bei der Destillation liefert er ***Benzon:***

$$C_{26}\ H_{10}\ O,$$

und kohlensauren Kalk:

$$C_2\ O_2 + Ca\ O.$$

Ich habe bereits bemerklich gemacht, dass das Benzon wahrscheinlich allein sich erzeugen würde, wenn man die Destillation in einer niedrigen Temperatur bewerkstelligen könnte, sie findet aber erst in der Rothglühhitze Statt; und da sie überdiess jederzeit eine Ablagerung von Kohle erzeugt, die sich mit dem entstandenen kohlensauren Kalke gemischt vorfindet; so kann man annehmen, dass unter diesem doppelten Einflusse das Karbonat partiell zersetzt und wieder in den Zustand des kaustischen Kalks zurückgeführt werde.

Ein Theil des Benzons findet sich demnach, in hoher Temperatur und im Entstehungsmomente, in Berührung mit dem kaustischen Kalke; es zersetzt sich daher seinerseits wieder und liefert Kohlensäure mit dem ganzen Oxygengehalte, der ihm noch geblieben: folglich muss, wenn

$$C_{26}\ H_{10}\ O$$

verlieren $C \qquad O$

übrig bleiben. $C_{25}\ H_{10}$.

$C_{25}\ H_{10}$ aber ist die Formel für das Naphtalin.

So wäre demnach das Vorhandensein dieser Substanz und das des Benzons auf eine befriedigende und sehr wahrscheinliche Weise erklärt.

Ich gehe nun zu dem Doppelt-Kohlenwasserstoff über.

Ich habe bisher vorausgesetzt, dass man völlig trocknen benzoësauren Kalk destillire; man weiss aber, dass dieses Salz, so wie viele andere organische Salze, ihr Krystallisationswasser mit grosser Kraft zurückhalten, so dass es bei 200° ihm nicht vollständig entzogen werden kann, selbst wenn man den luftverdünnten Raum in Anwendung bringt; überdiess habe ich im Anfange gesagt, dass ich mich des krystallisirten benzoësauren Kalks bedient habe, dessen Formel nämlich sein würde:

$$C_{28}\ H_{12}\ O_4 + Ca\ O.$$

Bewerkstelligt man die Zersetzung dieses Salzes in derselben Weise wie die des wasserleeren, so sieht man, dass sich noch erzeugt $C_2\ O_2$ und $C_{26}\ H_{21}\ O_{21}$, d. h. Benzon, verbunden mit einem Atom Wasser. Diese Substanz aber findet sich, wie eben bemerkt und aus denselben Gründen, in Berührung mit kaustischem Kalk; sie zersetzt sich in derselben Weise; ihr Sauerstoff nimmt die zur Bildung von Kohlensäure erforderliche Kohle auf, und

$$\begin{array}{ll} & C_{26}\ H_{12}\ O_2 \\ \text{verlieren folglich} & C_2 \quad\quad O_2 \\ \text{und liefern} & C_{24}\ H_{12}. \end{array}$$

$C_{24}\ H_{12}$ aber ist die Formel des *Doppelt-Kohlenwasserstoffs.*

Da aber, um das Ganze noch einmal zu fassen, die Anwendung des krystallisirten benzoësauren Kalks gleich ist mit der eines Gemenges von wasserleerem und wasserhaltigem benzoësauren Kalk, und da, wie wir so eben festgestellt haben:

$$\begin{array}{ll} & C_{28}\ H_{10}\ O_3 + Ca\ O. \\ \text{werden} & C_{26}\ H_{10}\ O \text{ (Benzon) und } C_2\ O_2 + Ca\ O, \\ \text{und nacher} & C_{25}\ H_{10} \text{ (Naphtalin) und } C\ O + \frac{Ca\ O}{2}; \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{während} & C_{28}\ H_{12}\ O_4 + Ca\ O. \\ \text{erzeugen} & C_{26}\ H_{12}\ O_2 \text{ und } C_2\ O_2 + Ca\ O, \\ \text{und} & C_{14}\ H_{12} \text{ (Doppelt-Kohlenwasserstoff) und } C_2 \quad + Ca\ O, \end{array}$$

so begreift man recht gut, warum das rohe Produkt der Destillation diese verschiedenen Substanzen enthält.

Ich hoffe, dass diese Erklärung der Thatsachen keinem Chemiker gezwungen erscheinen wird. Uebrigens will ich noch hinzufügen, dass ich ausser Zweifel gesetzt habe:

1) dass das Benzon, mit kaustischem Kalke destillirt, kohlensauren Kalk und Naphtalin erzeugt;

2) dass man bei der Destillation von Benzoësäurehydrat mit gebranntem Kalk in Ueberschusse lediglich Doppelt-Kohlenwasserstoff erhält, und dass dieser dann vollkommen rein ist, was Mitscherlich seinerseits gleichfalls wahrgenommen hat.

Auch habe ich die Beobachtung gemacht, dass man mehr oder weniger Naphtalin und Doppelt-Kohlenwasserstoff erhält, je nachdem das Salz mehr oder weniger stark ausgetrocknet worden war.

So liefert auch der benzoësaure Baryt, welcher leichter als der benzoësaure Kalk sich austrocknen lässt, unter gleichen Umständen, d. h. der krystallisirte, mehr Naphtalin, als dieses letztere Salz.

Endlich habe ich wahrgenommen, dass im Anfange der Destillation jederzeit Benzon übergeht, welches bei mindestens 250° siedet, vor dem Doppelt-Kohlenwasserstoff, der bei 85° ins Sieden kommt; diess deutet recht klar die Reihenfolge der Zersetzung an.

Den einzigen Einwurf, den man, wie mir scheint, dieser

Theorie machen könnte, ist, dass ich das Benzonhydrat, oder besser die Zusammensetzung, deren Formel C_{26} H_{12} O_2 ist, nicht isolirt habe; man begreift aber leicht, dass dieser Körper in jener hohen Temperatur nur eine ephemere Existenz haben könne und dass er bei Anwesenheit des kaustischen Kalks augenblicklich, entweder in Benzon unter Verlust von Wasser, oder in Doppelt-Kohlenwasserstoff unter Verlust von Kohlensäure, werde zersetzt werden. Alle diese Erscheinungen lassen sich übrigens erklären, ohne die Bildung dieses Körpers nothwendig zu erfordern; dann muss man aber den Wasserdampf zu Hülfe nehmen, der, in Gegenwart des Benzons und des kaustischen Kalks, als Endresultat ihrer Zersetzung, die Entstehung des Doppelt-Kohlenwasserstoffs bewirken wird.

Das merkwürdige Streben des Benzons, unter dem Einfluss eines Ueberschusses von Alkalien in den Zustand des Kohlenwasserstoffs überzugehen, leitet naturgemäss zu dem Glauben, dass diese Zersetzungsweise bei allen brenzlichen Substanzen, welche Sauerstoff enthalten, vorkommen dürfe, wenn sie unter ähnliche Bedingungen gestellt werden. Die Erfahrung wird lehren, bis zu welchem Punkte diese Voraussicht begründet sein mag.

V.

Ueber die Produkte der Destillation der Aepfelsäure

von

J. Pelouze.

Ann. de Chim. et de Phys. Mai 1834. T. LV. S. 72—87.

Vauquelin war der erste Chemiker, der die Aepfelsäure der Destillation unterworfen hat. Ausser den gewöhnlichen Produkten der Zerstörung vegetabilischer Substanzen durch Feuer, gewann er daraus ein weisses krystallinisches Sublimat, welches ihm einige, von denen der Aepfelsäure abweichende, Eigenschaften zu besitzen schien.

Später hat Herr Braconnot sich mit dem nämlichen Gegenstande beschäftigt, und sich überzeugt, dass, ausser der

von Vauquelin angemerkten Säure noch eine andere, ebenfalls krystallisirte aber viel minder flüchtige Substanz, als jene erste, sich erzeuge.

Lassaigne wiederholte und erweiterte seinerseits die Versuche Braconnot's. Er erkannte die sauren Eigenschaften der von diesem Chemiker entdeckten Substanz und studirte einige ihrer Salze. Dessen ungeachtet waren die Bildung und die Haupteigenschaften dieser beiden Säuren noch völlig unbekannt und verlangten ein neues Studium.

Liebig hat ganz vor Kurzem die Verbindungen der Aepfelsäure mit verschiedenen Oxyden analysirt. Er fand sie eben so zusammengesetzt wie die citronensauren Salze und hat somit die Isomerie der Citronensäure und der Aepfelsäure ausser Zweifel gesetzt. Eine wie die andere bestehen aus einer gleichen Anzahl von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff-Atomen. Ich meinerseits habe die Analyse der Aepfelsäure angestellt und habe deren Sättigungskapacität in gut krystallisirtem äpfelsaurem Blei bestimmt, um mich zu überzeugen, dass die daraus erhaltene Säure, deren ich mich zu allen meinen Versuchen bedient habe, gehörig rein sei. Ich fand dieses Salz aus 1 At. Oxyd, 1 At. Säure und 3 At. Wasser bestehend, entsprechend der Formel $Pb\ O + C_4\ H_4\ O_4 + 3\ (H_2\ O)$, was völlig im Einklange steht mit Liebig's Analysen anderer äpfelsaurer Salze. Die Säure habe ich durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden, und, nachdem ich an der Lösung alle Eigenschaften der reinen Aepfelsäure erkannt hatte, liess ich die Säure krystallisiren und fand sie zusammengesetzt aus 1 At. Wasser und 1 At. Aepfelsäure $= C^4\ H^4\ O^4$. Ich habe ferner konstatirt, dass sie in einer Temperatur von 120° keinen Gewichtsverlust erleidet und dass allein die Sättigung das Wasser daraus zu entwickeln vermöge. Nach diesen vorläufigen Versuchen schritt ich zur Destillation aus einem Oelbade; der Retorte zur Seite stellte ich Thermometer auf.

Gegen 83° beginnt die Aepfelsäure zu schmelzen; bei 176° zersetzt sie sich vollständig in Wasser und in zwei Brenzsäuren, ohne dass sich die geringste Spur von Kohle oder irgend eines Gases erzeugt.

Längs der Retortenwände sieht man eine farblose Flüssigkeit destilliren, die nicht säumt, sich in schöne prismatische

Krystalle umzuwandeln. Die zweite, minder flüchtige Säure folgt ihr nur von ferne und bleibt grösstentheils im Grunde der Retorte, in Form einer sehr reichlichen krystallinischen Masse, zurück. Nach Verlauf von zwei Stunden, wenn man nicht mehr als 10 Grammen Substanz in Arbeit genommen hat, ist die Umbildung vollendet.

Um Wiederholungen und Umschreibungen zu vermeiden, will ich beiden Säuren auf der Stelle Namen geben. Herr Ampère, dem ich die Hauptresultate dieser Arbeit mitgetheilt habe, schlug vor, die erste Säure, nämlich die flüchtigere, *Acide maléalique* oder *maléique*, und die zweite *Acide para-maléalique* oder *para-maléique* zu nennen. Diese Benennungen deuten, ohne die Beziehungen dieser Säuren zur Aepfelsäure speciell anzugeben, dennoch ihre Verwandtschaft an, und da überdiess die beiden letzteren kurz sind und die Bildung ihrer Zusammensetzungen sehr erleichtern, so habe ich sie, in Erwartung einer Reform in der Nomenklatur der Brenzsäuren, im Laufe dieser Abhandlung einstweilen angenommen.*)

Ich kehre jetzt zur Destillation der Aepfelsäure zurück.

Wenn man die Retorte, welche die Säure enthält, anstatt bis auf 176°, so schnell als möglich bis auf 200° erhitzt und in dieser Temperatur verharren lässt: so entstehen dieselben, so eben bezeichneten Produkte; die flüchtigere, d. h. die *Malealsäure* bildet sich dann aber in viel beträchtlicherer Menge als die andere.

Wenn man im Gegentheile nicht über 150° hinausgeht, so erhält man so zu sagen nur Wasser und *Para-Malealsäure;* aber die Reaktion geht alsdann äusserst langsam von Statten.

Diese in der Erscheinung so sonderbaren Thatsachen werden ihre Erklärung naturgemäss in den nachfolgenden Versuchen finden, deren Resultate höchst merkwürdig sind.

Die Krystalle des *Malealsäurehydrats* schmelzen, der Wirkung der Hitze ausgesetzt, bei ungefähr 130°, und fangen bei gegen 160° an zu sieden. Sie zersetzen sich alsdann in Wasser und in wasserleere Säure, welche dieselbe Zusammensetzung darbietet, wie in ihren Salzen.

*) Der deutschen Nomenklatur kommen diese Vortheile nicht zu Statten; wir wählen daher lieber die ersteren Namen, *Maleal-* und *Para-Malealsäure*, bis passendere Namen aufgefunden werden. D. Red.

Wenn die Destillation aber rasch von Statten geht und in einer Retorte, deren Hals stark geneigt ist, so dass die Produkte nicht in den untern Theil zurückfallen können, so ist der Rückstand fast Null und es bilden sich nur einige Spuren von farblosen Krystallen der *Para-Malealsäure*.

Wenn man, anstatt die *Malealsäure* bis auf 160° zu erhitzen, sie nur ein wenig über ihrem Schmelzpunkt erhält, so sieht man sie nach und nach sich in Krystalle der *Para-Malealsäure* umbilden; und da diese letztere noch bei 200° fest ist, so kann man das Gefäss, welches die neuen Krystalle enthält, bis auf diesen Punkt und selbst noch darüber erhitzen, ohne dass sie verschwinden. Diese isomerische Abänderung erzeugt sich auch, und sogar noch schneller, wenn man die *Malealsäure* in einer sehr langen und sehr engen Röhre kochen lässt, so dass das freiwerdende Wasser gezwungen wird, unaufhörlich wieder auf die Säure zurückzufallen. In diesem Fall ist ihre Vereinigung viel leichter, und die resultirende *Para-Malealsäure* ist eben so rein, wie im ersten Falle.

Endlich habe ich mich überzeugt, dass dieselbe Umbildung in einer an beiden Enden verschlossenen Röhre Statt findet, und dass nichts dabei entwickelt, noch absorbirt wird.

Nachdem diese verschiedenen Thatsachen gehörig konstatirt worden, lässt sich die Destillation der Aepfelsäure in ihren verschiedenen Phasen sehr einfach erklären.

Wenn man, was sehr wahrscheinlich ist, annimmt, dass die *Malealsäure* allein das nothwendige Produkt der Wirkung der Wärme auf die Aepfelsäure sei, so wird, wenn man diese letztere bis auf 200° erhitzt, die Reaktion sehr rasch von Statten gehen, die *Malealsäure* alsbald zu kochen anfangen und rasch aus dem Destillirgefäss in die Vorlagen übergehen; da die Umbildung aber nicht in einem Momente vor sich geht, sondern im Gegentheile einen viel längern Zeitraum erfordert, als die Sublimation, so wird eine sehr geringe Menge *Para-Malealsäure* erzeugt werden können; die andere Säure wird hingegen vorherrschen müssen, und diess ist in der That, was der Versuch zeigt.

Wenn man die Aepfelsäure anstatt sie stark zu erhitzen, lange Zeit in der Temperatur von 150° erhält und hierauf destillirt, um die Produkte zu sammeln, so wird die *Para-Malealsäure* ihrerseits prädominiren, weil ein Theil der ursprünglich

gebildeten *Malealsäure* nicht stark genug erhitzt worden, um zu sublimiren, andernlheils nichts desto weniger stark genug erhitzt gewesen, um die isomerische Umbildung zu erleiden, was ebenfalls der direkte Versuch zeigt.

Wenn man endlich bei 176° bemerkte, dass die Säuren in beinahe gleichen Verhältnissmengen sich bilden, so geschieht diess, weil bei diesem Punkte die Bildung der *Malealsäure* noch langsamer von Statten geht. Ein Theil muss sich daher in die isomerische Säure umwandeln, und der andere destilliren, weil dazu die Hitze hoch genug gesteigert ist.

Das *Malealsäurehydrat* erscheint in Form von Krystallen, die von einem Prisma, dessen Grundflächen aus schiefwinkeligen Parallelogrammen bestehen, abzustammen scheinen. Sie ist geruchlos; ihr Geschmack ist anfangs sauer, bald aber folgt eine sehr unangenehme ekelhafte Empfindung. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Ihre wässerige Lösung röthet das blaue Lackmuspapier stark; in einem offenen Gefässe sich selbst überlassen, zeigt sie dieselbe Erscheinung wie das rothe Kaliumeisencyanid; die Säure trennt sich nämlich von der Mutterlauge und kriecht, anstatt in derselben zu Boden zu fallen, bis zu beträchtlichen Höhen empor, indem sie lange Schleppen von krystallisirter Säure hinter sich zurücklässt.

Kalkwasser fällt die *Malealsäure* nicht. In Barytwasser erzeugt sie einen weissen Niederschlag, der sich binnen einigen Augenblicken in kleine krystallinische Flitter umwandelt. Ein Ueberschuss von Barytwasser oder von Säure löst den Niederschlag wieder auf, der überdiess nicht viel Wasser zum Verschwinden erfordert.

Chlorbaryum, Chlorcalcium, schwefelsaures Eisenoxyd und salpetersaures Silber sind ohne Wirkung auf die *Malealsäure*.

Eine concentrirte Lösung von Chlorcalium trübt das *malealsaure Kali* nicht, wenn gleich der *malealsaure Kalk* sehr wenig löslich ist; überlässt man die Flüssigkeit sich selbst, so setzt sie nach einigen Tagen krystallinische Nadeln ab, die, einmal gebildet, nur mit der grössten Schwierigkeit und blos in einer sehr beträchtlichen Menge von Wasser sich wieder auflösen.

Giesst man essigsaures Blei in eine sehr verdünnte Lösung der *Malealsäure*, so entsteht darin ein weisser unlöslicher

Niederschlag, der nach einigen Minuten in sehr niedliche glänzende Blättchen von glimmerartigem Ansehn sich umwandelt.

Wenn die Flüssigkeiten koncentrirt sind, und das Bleisalz im Ueberschuss vorhanden ist, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer weissen, zitternden, dem Kleister ganz ähnlichen Masse. Diese Masse behält lange Zeit ihre physischen Eigenschaften; nach und nach aber, insbesondere wenn man Wasser hinzufügt, sieht man glänzende Krystalle von derselben Natur, wie die aus verdünnten Lösungen erhaltenen, zum Vorschein kommen, und zuletzt vollständig die Stelle dieser Art von Kleister einnehmen.

Die Verbindungen der *Malealsäure* mit dem Kali, Natron und Ammoniak sind leicht löslich und leicht krystallisirbar.

Die Salze mit Kupfer und Eisen sind minder löslich.

Die Verbindungen der *Malealsäure* mit den vegetabilischen Alkalien sind im Allgemeinen sehr gut krystallisirbar und löslich.

Das *malealsaure Blei* ist ein neutrales Salz. Es enthält drei Atome Wasser, die es sehr leicht durch Erhitzung verliert. Durch Schwefelwasserstoff lässt sich die *Malealsäure* daraus abscheiden, welche wiederum die beschriebenen Eigenschaften darbietet.

Die vorliegender Denkschrift angehörigen Analysen sind sämmtlich mit Liebig's Apparat angestellt worden.

I. 0,557 *Malealsäurehydrat*, im luftverdünnten Raum ausgetrocknet, lieferten 0,174 Wasser und 0,832 Kohlensäure.

II. 0,500 = 0,158 Wasser und 0,748 Kohlensäure.

III. 0,579 = 0,188 Wasser und 0,865 Kohlensäure.

Woraus sich ableiten lässt:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	41,30	41,32	41,31
Wasserstoff	3,46	3,44	3,60
Sauerstoff	54,24	55,24	55,09
	100,00	100,00	100,00.

Diese Analysen führen zu folgender Formel:

C	76,438	41,84
H	6,239	3,41
O	100,000	54,75.
	182,677	100,00.

Es ist demnach in der aus dem Wasser krystallisirten *Malealsäure* eine gleiche Anzahl von Atomen Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff vorhanden.

Die Sättigungskapacität derselben Säure wurde durch Verbrennung des Bleisalzes, welches durch Eingiessen von neutralem essigsauren Blei in einen Ueberschuss von *Malealsäure* erhalten worden, bestimmt.

0,782 des bei 120° getrockneten Salzes = 0,540 Bleioxyd, also 1 At. Säure = 624,8.

I. 1,439 desselben Salzes, 0,445 Säure entsprechend, gaben 0,092 Wasser und 0,790 Kohlensäure.

II. 1,446 = 0,091 Wasser und 0,787 Kohlensäure.

Diese Zahlen werden repräsentirt durch:

	I.	II.
Kohlenstoff	49,30	48,90
Wasserstoff	2,30	2,26
Sauerstoff	48,40	48,84
	100,00	100,00.

Die Formel, welche hieraus abzuleiten, ist $C_4\ H_2\ O_3$. Sie führt zu folgenden Zahlen:

C^4	305,744	49,45
H^2	12,479	2,02
O^3	300,000	48,53
	618,223	100,00.

1,000 Krystalle des *malealsauren Bleioxydes* verloren, bei 140° ausgetrocknet, 0,165 Wasser.

Den verschiedenen, so eben mitgetheilten Versuchen nach, ist die Formel für die im Wasser krystallisirte *Malealsäure* $C_4\ H_2\ O_3 + H_2\ O$. Bei der Sättigung verliert sie ein Atom Wasser.

Das *malealsaure Blei* enthält 3 At. Wasser, die es in der Hitze verliert, wodurch es alsdann auf die allgemeine Formel der *Malealate* $R\ O + C^4\ H^2\ O^3$ zurückgeführt wird.

Unterwirft man das Hydrat der *Malealsäure* der Wirkung der Hitze, so zersetzt es sich in Wasser und wasserleere Säure; die vollständige Trennung dieser beiden Körper ist aber sehr schwierig, und um sie zu bewerkstelligen, muss man zu mehreren Destillationen seine Zuflucht nehmen, und nur die letzten Produkte sammeln, welche minder wässerig sind. So lange Wasser in der Säure ist, hinterlässt sie einen weissen

krystallinischen, sehr wenig flüchtigen Rückstand von *Para-Malealsäure*. Man muss demnach die Destillationen so lange fortsetzen, bis dass die ganze Säure vollständig übergeht. Sie ist alsdann völlig wasserleer, schmilzt bei ungefähr 57° und siedet gegen 176°.

In diesem neuen Zustande ist sie viel leichter zersetzbar, als bevor sie ihr Wasser verloren hatte, und wenn nur ein wenig ihr Siedpunkt überschritten wird, so entwickelt sie Gas, färbt sich, und wird zum Theile zerstört. Dieser Umstand verhinderte mich, die Dichtigkeit ihres Dampfes zu bestimmen.

I. 0,782 wasserleere Säure = 0,153 Wasser und 1,377 Kohlensäure.

II. 0,462 = 0,090 Wasser und 0,815 Kohlensäure.

Hieraus ergiebt sich:*)

	I.	II.
Kohlenstoff	48,35	50,21
Wasserstoff	2,035	2,38
Sauerstoff	49,615	47,41
	100,000	100,00.

Diese Zusammensetzung ist mithin dieselbe, wie die der *Malealsäure* in ihren Salzen, nämlich $C_4 H_2 O_3$.

Ehe ich wusste, dass die *Malealsäure* ihr Wasser in der Hitze verliert, was ich sehr spät erst erkannte, stellte ich eine grosse Anzahl von Analysen mit dieser Säure an, ohne zu konstanten Resultaten gelangen zu können, weil ich mit einer Säure operirte, die ich kürzere oder längere Zeit im Schmelzen erhalten hatte, ein Umstand, wobei Para-Malealsäure und veränderliche Gemenge von Malealsäure und Wasser sich erzeugten. Endlich wurde diese Veränderlichkeit selbst die Ursache, dass ich auf einmal jener isomerischen Umbildung sowohl, als dieser Deshydratirung gewahr wurde.

Aehnliche Erscheinungen würden ohne Zweifel auch bei andern vegetabilischen Säuren nicht fehlen. Sie fordern, wie dem auch sei, zu einer bis ins Kleinlichste gehenden Aufmerksamkeit bei der Bestimmung des Schmelz- und des Siedepunktes organischer Substanzen auf; denn von allen Agentien scheint die Wärme dasjenige zu sein, welches am meisten die Mole-

*) Nach unserer Berechnung, denn im Originale sind diese Zahlen zufällig ausgelassen. D. Red.

cüle zu den Anordnungen disponirt, aus denen die Isomerie entsteht.

Para-Malealsäure.

Diese Säure unterscheidet sich von der *Malealsäure* durch eine grosse Anzahl von Eigenschaften, wovon Lassaigne die hauptsächlichsten bereits dargethan hatte. Sie erfordert beinahe 200 Theile Wasser zu ihrer Auflösung, während die andere ungefähr ihr eigenes Gewicht von dieser Flüssigkeit erfordert, um zu verschwinden. Ihr Geschmack ist rein sauer. Sie krystallisirt in breiten, zarten, weil sie gestreift sind, schwer zu bestimmenden Prismen. Sie erscheinen bald rhomboidalisch, bald hexaëderisch. Unterwirft man sie der Wirkung der Hitze, so schmelzen sie nur mit der grössten Schwierigkeit, und verflüchtigen sich erst in einer Temperatur über 200°. Eine geringe Menge wird entwässert und liefert wasserleere Malealsäure.

Kalk-, Baryt- und Strontianwasser werden durch die *Para-Malealsäure* nicht gefällt.

Sie bildet in der Kälte mit essigsaurem Blei einen Niederschlag, der nicht krystallisirt, wie das malealsaure Salz. In der Hitze wird der Niederschlag, nach Maassgabe seiner Erzeugung, wieder aufgelöst, und beim Erkalten wieder niedergeschlagen, und nimmt dabei eine krystallinische, schwer zu bestimmende Form an.

Von allen charakteristischen Merkmalen dieser Säure aber ist ihr Verhalten zum salpetersauren Silber das beste. Ein Theil dieser Säure bildet, in mehr als 200,000 Theilen Wasser gelöst, mit dem salpetersauren Silber einen weissen, ungeachtet der grossen Masse Flüssigkeit mit der er überschwemmt ist, dennoch sehr sichtbaren Niederschlag, den ein Ueberschuss von salpetersaurem Silber wieder verschwinden macht.

Diese, obwohl schon ungemessene Unlöslichkeit wird noch grösser, wenn man, anstatt der freien Säure sich zu bedienen, mit einer Base verbunden, davon Gebrauch macht. Sie geht dann so weit, dass die filtrirten Flüssigkeiten nicht die geringste Trübung mehr mit Salzsäure hervorbringen, und doch ist das Chlorsilber von allen Salzen vielleicht das unlöslichste.

Ich zweifle nicht, dass man von dieser Eigenschaft bei den Analysen wird Nutzen ziehen können.

Die *para-malealsauren Kupfer* und *Eisensalze* sind ebenfalls sehr wenig löslich. Das erste ist schön grün gefärbt; das zweite chamois, und, seinem Ansehen nach, leicht zu verwechseln mit dem bernsteinsauren Eisenoxyde.

Das *para-malealsaure Kali* krystallisirt in strahligen, prismatischen Blättchen. Es ist, gleich dem Natron- und dem Ammoniaksalze, sehr löslich.

Das *para-malealsaure Blei* besitzt genau dieselbe Zusammensetzung und enthält dieselbe Menge Krystallisationswasser, wie das Malealat der nämlichen Base; wie dieses letztere verliert es dasselbe mit Leichtigkeit, und wird repräsentirt durch die Formel

$$Pb\,O + C_4\,H_2\,O_3 + 3\,(H_2\,O).$$

Durch Schwefelwasserstoff lässt sich daraus die *Para-Malealsäure* ausziehen, welche, obwohl aus Wasser krystallisirt, unter diesen Umständen dennoch keine grössere Menge davon enthält, als die durch Sublimation gewonnene; stets enthält sie nämlich nur 1 At. Wasser, welches sie durch Sättigung verlieren kann.

Die Analyse der *Para-Malealsäure* hat zu folgenden Resultaten geführt:

I. Aus Wasser krystallisirte Säure, bei 120° getrocknet, hatte durch diese Operation keinen Gewichtsverlust erlitten.

0,558 Säure gaben 0,182 Wasser und 0,846 Kohlensäure.

II. 0,365 durch Sublimation krystallisirte Säure = 0,117 Wasser und 0,532 Kohlensäure.

Hieraus folgt:

	I.	II.
Kohlenstoff	41,93	42,64
Wasserstoff	3,62	3,76
Sauerstoff	54,46	53,60
	100,00	100,00.

Diese Zusammensetzung ist genau dieselbe, wie die des *Malealsäurehydrats.*

I. 0,791 *para-malealsaures Blei* = 0,545 Bleioxyd, also 1 At. Säure = 620,4.

II. 1,000 = 0,691 Bleioxyd; also 1 At. Säure = 623.

1,370 desselben Salzes, bis auf 140° erhitzt, wurden reducirt auf 1,147.

Andern Theils hat die Analyse desselben Salzes im getrockneten Zustande gegeben:

1) 1,136 = 0,353 reiner Säure = 0,074 Wasser und 0,635 Kohlensäure,

2) 1,398 = 0,434 Säure = 0,093 Wasser und 0,786 Kohlensäure.

In Hunderttheilen giebt diess:

Kohlenstoff	49,73	50,00
Wasserstoff	2,45	2,37
Sauerstoff	47,82	47,63
	100,00	100,00.

Nach diesen Versuchen wird das *para-malealsaure* Blei durch die Formel $Pb_2\ O + C_4\ H_2\ O_3 + 3\ (H_2\ O)$ repräsentirt. Beim Austrocknen verliert es diese 3 At. Wasser, wie das malealsaure Salz.

Ich füge hier noch einige Analysen der Aepfelsäure und des äpfelsauren Bleies hinzu.

0,515 bei 130° getrockneter Aepfelsäure = 0,242 Wasser und 0,820 Kohlensäure; in Hunderttheilen:

Kohlenstoff	36,86
Wasserstoff	4,36
Sauerstoff	58,78
	100,00.

Die Formel $C_4\ H_4\ O_4 + H_2\ O$ giebt:

Kohlenstoff	36,35
Wasserstoff	4,21
Sauerstoff	59,44
	100,00.

0,731 bei 130° getrocknetes äpfelsaures Bleioxyd = 0,478 Oxyd; also 1 At. Aepfelsäure = 738,0.

I. 1,470 trocknes äpfelsaures Bleioxyd = 0,508 Säure gaben 0,172 Wasser und 0,760 Kohlensäure.

II. 1,258 repräsentirend 0,435 Säure = 0,138 Wasser und 0,655 Kohlensäure.

In Hunderttheilen giebt diess:

	I.	II.
Kohlenstoff	41,36	41,63
Wasserstoff	3,75	3,51
Sauerstoff	54,89	54,86
	100,00	100,00.

Nach der Berechnung:

C_4	41,84
H_4	3,41
O_4	54,75
	100,00.

Bei der Austrocknung verliert dieses Salz 14 pCt. Wasser.

Da ich zu wissen wünschte, in welchem Zustande das äpfelsaure Bleioxyd im Momente seiner Fällung sich befinde, wenn es noch die vorige Form besitzt, so schüttete ich essigsaures Blei in eine Lösung der reinen Aepfelsäure, sammelte und wusch das Salz schnell, und fand dieselbe Zusammensezzung wie die der Krystalle, welche sich bilden, wenn man das Pulver in der Flüssigkeit lässt, woraus es sich erzeugt hat. Dasselbe Pulver wandelt sich übrigens selbst in schöne Krystalle um, ohne dass man nöthig hat, die Mitwirkung des Wassers in Anspruch zu nehmen, und die Gegenwart dieser Flüssigkeit scheint durchaus keinen Einfluss auf die Schnelligkeit der Krystallisation auszuüben. Dasselbe gilt vom *malealsauren* Blei.

Es würde mir leicht sein, aus den eigenthümlichen, in dieser Abhandlung beigebrachten Thatsachen einige allgemeinere Betrachtungen, als die, welche sich darin entwickelt finden, herzuleiten; ich will damit indess warten, bis ich das Studium einiger anderen brenzlichen Körper werde beendigt haben. In einer nächst vollendeten Abhandlung werde ich mich zu zeigen bemühen, dass die Bildung aller dieser Substanzen an ein und dasselbe Gesetz geknüpft sei, welches die Wirkung der Wärme auf die vegetabilischen Säuren in schärfster Weise zu analysiren gestattet. Eben so werde ich auf die merkwürdigen Einflüsse niederer Temperaturen bei den Destillationen zurückkommen.

Herr Liebig, dem ich vor einiger Zeit eine geringe Quantität der *Maleal-* und *Para-Malealsäure* übersandt habe, ist so gütig gewesen, deren Analyse anzustellen. Ich lege ei-

nen zu hohen Werth darauf, die Genauigkeit meiner Resultate durch einen Mann wie Liebig bestätigt zu sehen, als dass ich mich nicht beeilen sollte, seine Analyse mitzutheilen.

1) 0,666 *Malealsäure* = 0,210 Wasser und 0,991 Kohlensäure.

2) 0,820 *Para-Malealsäure* = 0,260 Wasser und 1,235 Kohlensäure; in Hunderttheilen:

	Malealsäure.	*Para-Malealsäure.*
Kohlenstoff	41,44	41,63
Wasserstoff	3,50	3,53
Sauerstoff	55,06	54,84
	100,00	100,00.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_4\ H_2\ O_3 + H_2\ O$; die dieselbe ist, welche ich gefunden habe.

VI.

Chemische Untersuchung einer Concretion, die sich in dem Auge eines erblindeten Mannes gefunden hat.

Vom
Geheim. Hofr. und Commandeur Wurzer in Marburg.

Steinige Concretionen hat man fast in allen Theilen des Auges, besonders häufig aber in den Thränenorganen angetroffen. Sie variiren an Gestalt, Grösse, Farbe und Bestandtheilen. Man hat sogar den ganzen Augapfel in eine Steinmasse verwandelt gefunden.

Die Concretion, wovon hier die Rede ist, war ein Stück von einer knöchernen und (wie es hier fast schien) mehr steinigen Kapsel, welche zwischen der zwar veränderten, aber doch noch als eigene Schicht deutlich zu erkennenden *Retina* und der *Choroidea* eines lange erblindet, und etwas verkleinert gewesenen Auges eines ungefähr 45jährigen Mannes (aus dem Hospital *Haina*) angetroffen wurde.

Die feste Kugel war *hinten* 1 Linie dick; nach *vorn* endete sie fast mit einem schneidenden Rande unter dem Ciliarkörper, in der Nähe der Linsenkapsel, mit einer dieser entsprechenden runden Oeffnung, so dass dieser Rand aus fortgesetzter häutiger Substanz gelöst werden musste.

Kapsel und Linse erschienen von etwas geringerm Durchmesser in den verschiedenen Dimensionen; aber doch wie gesunde Augentheile, welche nur die gewöhnlichen Veränderungen durch das Liegen im Weingeist erfahren hatten. Im hintern Theile der festen Kugel fand sich ein ordentliches Sehnervenloch, welches den Sehnerven in einer Strickstockdicke durchliess, und durch Vorwärtsziehen der Kugel 2 Linien lang als Stamm im Auge gezeigt werden konnte. Die Hornhaut war an der frischen Leiche etwas klein und halb durchsichtig gewesen. Eben so waren die Augenkammern etwas flach und eng. Die Pupille der blaugefärbten *Iris* war rund. Sie hatte, wie die *Choroidea*, ihre gewöhnliche Menge von Pigment. Die *Sclerotica* hatte nichts Abnormes. — Ich erhielt diese Concretion durch die Güte meines Collegen, des Herrn Hofraths Bünger.

Chemische Untersuchung.

Zuerst wurde ein genau gewogener Theil der Concretion in einem Sandbade mässig erhitzt, um den Wassergehalt kennen zu lernen. Hierauf wurde ein Theil derselben stark und für sich erhitzt, wobei er sich schwärzte und nachher weiss wurde.

Das Pulver der Concretion wurde mit absolutem Alkohol in der Wärme ausgezogen, dann filtrirt und das Filtrirte verdampft; es blieb ein *ganz klares* und *weiches* Fett zurück.

Hierauf wurde das Pulver mit destillirtem Wasser in gelinder Wärme digerirt. Nach dem Filtriren und Verdampfen blieb ein geringer Rückstand, der salzartig schmeckte, ein wenig feuchtete, und etwas Häutiges, was sich nicht mehr im Wasser löste, zurückliess.

Die wässerige Lösung enthielt weder ein freies Laugensalz, noch eine freie Säure, indem die reagirenden Papiere nicht im Mindesten dadurch verändert wurden.

Durch Quecksilbersublimat entstand darin keine Veränderung.

Durch Bleiextrakt und Bleizucker war kaum eine Trübung,

durch Gallustinktur nur eine sehr schwache wahrnehmbar; aber wohl

durch das salpetersaure Silber, die auch durch Salpetersäure nicht wieder verschwand.

Durch Aetzkali wurde keine Spur von Ammonium entwickelt.

Das Pulver dieser Concretion wurde in mässig starker Salzsäure, unter Entwickelung von kohlensaurem Gas, theilweise aufgelöst; liess aber eine organische Substanz zurück. Diese löste sich im Wasser nicht auf; wohl aber in Aetzkalilauge, unter Mitwirkung der Wärme. Für sich erhitzt, wurde dieser Stoff schwarz und blähte sich auf.

Die salzsaure Solution gab nach Uebersättigung mit Ammoniak einen copiösen weissen Niederschlag, der aus *phosphorsaurem Kalk*, thierischem Stoffe, und einer geringen Menge *Eisenoxyd* bestand. Aus der filtrirten Flüssigkeit wurde mit kleesaurem Ammoniak ein Niederschlag gefällt, den ich in *kohlensauren Kalk* verwandelte. Der Flüssigkeit, woraus der *kleesaure Kalk* gefällt war, setzte ich, nach abermaligem Filtriren, *basisch-phosphorsaures Ammonium* zu, und erhielt — doch erst nach 3 Stunden — einen geringen krystallinischen Niederschlag von *phosphorsaurem Bittererde-Ammoniak*.

Nach wiederholten Versuchen fand ich mich überzeugt, dass sich kein *Mangan* darin befand, was ich um so gewisser vermuthete, als ich es schon einige Male in ähnlichen Concretionen gefunden hatte.

Die Concretion enthielt in 100 Theilen:

Klares und schmieriges Fett	11,9
Thierische Materie, nebst etwas salzsauren Natron durch Wasser ausgezogen	5,9
Thierischen Stoff, der von der Säure aufgelöst worden war, und mit dem phosphorsauren Kalk niederfiel	3,0
Mucus	20,3
Phosphorsauren Kalk	44,9
Kohlensauren Kalk	8,4
Kohlensaure Bittererde	1,1
Eisenoxyd	0,9
Feuchtigkeit	3,0
	99,4.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Therapeutische Anwendung des Mannazuckers,*

von

O. Henry.

(Auszug aus dem *Bullet. de Therapeutique.*)

Der *Mannit*, der krystallisirbare Grundstoff der Manna, ist bereits Gegenstand mehrerer Versuche gewesen, in der Absicht, ihn anstatt dieser letztern Substanz in Gebrauch zu ziehen, deren ekelhafter Geschmack denen, welche sie einnehmen müssen, so sehr widersteht; die Resultate fielen aber nicht eben sehr günstig aus. Vor Kurzem jedoch hat Herr Martin Solon den Mannazucker, in Dosen von 1 bis 2 Unzen, in zwei bis vier Theilen kochenden Wassers gelöst und angemessen gewürzt, mit gutem Erfolge verordnet. Er glaubt, dass der frische, angenehme Geschmack dieses Laxirmittels grosse Vortheile in seiner Anwendung darbieten würde, wenn seine Wirkungen durch neue Versuche sich bestätigen; denn diese Substanz scheint keine Reizung in dem Darmkanale hervorzubringen. Da überdiess aus den Arbeiten des Herrn Payen hervorgeht, dass die Selleriewurzel 6 bis 7 Procent Mannit enthalte, und daraus sehr leicht sich ausziehen lasse*): so

*) Das Verfahren zu dessen Darstellung besteht in dem Zerreiben der Wurzel und dem Auspressen des Saftes, welcher beim Erhitzen eine reichliche Menge einer gerinnenden Materie ausstösst; hierauf wird die durch Thierkohle filtrirte Flüssigkeit bis zur Consistenz eines Syrups eingedickt, der alsbald zu einer krystallinischen aus Mannazucker bestehenden Masse erstarrt, zu deren Reinigung eine einzige Behandlung hinreicht. O. H. — Auch als Brustmittel ist der Mannazucker, seines angenehmen Geschmacks und seiner milden Wirkung wegen, sehr zu empfehlen. D. Red.

steht zu hoffen, die Ausscheidung dieses organischen Grundstoffs und die therapeutische Anwendung desselben werde ein Gegenstand von Interesse werden. (*Journ. de Pharm.* Jun. 1834. S. 375.)

---

2) *Analytisches Verfahren zur Entdeckung der Arsenikpräparate in Auflösungen, welche organische Stoffe enthalten,*

von

Taufflieb, Doctor der Philosophie.

(*Journ. de Pharm.* Juill. 1834. S. 392 — 397.)

Die Operationen der gerichtlichen Chemie haben häufig zum Zweck, den Arsenik in organischen Substanzen, z. B. in den Contenten des Verdauungskanals einer muthmasslich vergifteten Person, zu entdecken. In diesem Fall ist es wesentlich, ehe man zur Anwendung der Reagentien schreitet, die in diesen verdächtigen Substanzen enthaltenen organischen Stoffe zu zerstören, um einer von allen Chemikern hervorgehobenen Veranlassung zu Irrthümern auszuweichen. Die verschiedenen Proceduren, deren man sich bis jetzt zur Erreichung dieses Zweckes bedient hat, lassen sich auf die Zersezzung der organischen Substanzen durch Hitze, durch Säuren oder durch Alkalien reduciren. Diese Methoden geben wohl im Allgemeinen befriedigende Resultate, bieten aber in der Ausführung denen, welche sich mit toxikologischen Arbeiten beschäftigen, im hohen Grade fühlbare Schwierigkeiten dar.

Es ist mir gelungen, die organischen Substanzen durch ein wenig complicirtes Verfahren auszuscheiden, welches zugleich eine ziemlich schnelle Auffindung sehr geringer Mengen von arseniger Säure in vegetabilischen oder animalischen Substanzen gestattet. Ich behandle die schleimigen, durch Abkochung der verdächtigen Substanzen erhaltenen, Flüssigkeiten mit einer Auflösung von Zinkoxyd in Kali; dieses Oxyd vereinigt sich mit der organischen Materie und bildet damit eine unauflösliche Verbindung, welche sich ziemlich schnell niederschlägt. Die überstehende Flüssigkeit ist klar und wasserhell; sie lässt sich leicht filtriren und decantiren und enthält nur

noch arsenigsaures Kali und einen Ueberschuss in Kali aufgelösten Zinkoxydes. Nach Ansäuerung der Flüssigkeit mit etwas Salzsäure wird Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt, oder noch besser ein Strom dieses Gases hindurch geleitet; die Flüssigkeit säumt nicht, sich gelb zu färben, selbst wenn nur Spuren von arseniger Säure darin enthalten sind. Beim Kochen der Flüssigkeit setzt sich das Schwefelarsen in gelben Flocken ab, die, nachdem sie gesammelt und gewaschen worden, in einer passenden Weise zu metallischem Arsenik reducirt werden. Mittelst dieses Verfahrens war ich im Stande, die Gegenwart von $^1/_{10}$ Gran arseniger Säure in einem halben Pfunde von Nahrungsstoffen darzuthun.*)

Zur Reduktion des Schwefelarseniks bediene ich mich eines sehr einfachen Verfahrens, welches die Nachweisung des Arseniks in einer möglichst geringen Menge des Sulphurets leicht gestattet. Dieses Verfahren besteht darin, dass man das Sulphuret in eine drei Zoll lange, an einem Ende verschlossene Glasröhre einbringt, und vermittelst eines hinlänglich dünnen Stäbchens eines jener äusserst zarten Silberblättchen, deren sich die Vergolder bedienen, hinabschiebt, nachdem man es vorher auf ein so geringes Volum als möglich reducirt hat, um es leichter einbringen, und an die Schwefelverbindung andrücken zu können. Nun erhitzt man das untere Ende der Röhre über der Flamme eines Lichtes oder besser, einer Weingeistlampe Die Zersetzung tritt alsbald ein, das Sulphuret verflüchtigt sich, geht über das Silberblättchen hinweg, tritt demselben seinen Schwefel ab, und, umgewandelt in metallisches Arsenik, condensirt es sich in Form eines schwärzlich-grauen glänzenden Ringes in einiger Entfernung über der erhitzten Stelle.

Wenn man, anstatt das Sulphuret zu metallischem Arsen zu reduciren, die Umwandlung in arsenige Säure vorzieht, so muss man dem Silberblättchen Silberoxyd substituiren. Die Zersetzung geht dann rasch, in wenig erhöhter Temperatur,

*) Die Operation gelingt eben so gut, wenn man, anstatt eine Auflösung von Zinkoxyd in Kali zum Fällen der organischen Stoffe anzuwenden, in die Flüssigkeiten, die man untersuchen will, eine Auflösung des schwefelsauren Zinkes giesst, und nachher Kali im Ueberschusse hinzufügt, oder auch blos einfach kohlensaures Natron.

vor sich; die erzeugte arsenige Säure verdichtet sich an den obern Theilen der Röhre in Form kleiner weisser Oktaëder, die man sehr leicht ablösen und angemessenen Reaktionen unterwerfen kann. Wenn die Menge der erhaltenen arsenigen Säure so gering ist, dass deren Ablösung nicht möglich wäre, so kehre man die kleine Glasröhre um, damit das Schwefelsilber, welches zu einer geringen, festen Masse zusammengeschmolzen ist, herausfalle. Bringt man hierauf destillirtes Wasser in die Röhre und erhitzt sie schwach, so erhält man eine reine Auflösung von arseniger Säure, deren eigenthümliche Hauptkennzeichen man mit Leichtigkeit wird ausser Zweifel setzen können.

Auch kann man, nach meiner Erfahrung, die Gegenwart des Arsens in einer sehr geringen Menge des Sulphurets noch leichter bewähren. Zu diesem Behufe genügt es, eine kleine Silbermünze bis zum Rothglühen zu erhitzen, und, unmittelbar, nach deren Entfernung vom Feuer, die geringste Menge des zu untersuchenden Sulphurets mittelst der Spitze eines Federmessers auf dieses Geldstück zu bringen. Die Reaktion tritt augenblicklich ein; der Schwefel verbindet sich mit dem Silber und erzeugt hier einen schwarzen Fleck, während der frei gewordene Arsen, unter Ausstossung eines leichten Rauches und des bekannten Knoblauchgeruchs sich verflüchtigt. Dieses Verfahren ist indess viel weniger sicher, als die vorhergehenden, weil es möglich wäre, den Geruch, den das auf den Kohlen erhitzte Silber verbreitet, mit demjenigen zu verwechseln, welcher der Arsen-Entwickelung angehört.

---

3) Neue Versuche über das Verbrennen,

von

K. J. Kemp,

Professor der Chemie zu Edinburg.

(Aus einem Briefe von William Gregory an Robiquet d. d. *Edinburg*, den 16ten April 1834.

(Journ. de Pharm. Juill. 1834. S. 413 — 415.)

Fast alle Chemiker stimmen darin überein, dass beim Verbrennen ein elektro-positiver Körper sich mit einem elek-

tro-negativen verbinde und dass man die Wärme und das Licht der Vereinigung oder der Neutralisation der beiden Elektricitäten zuschreiben müsse. Obwohl man ziemlich allgemein diese Theorie annimmt, so spricht man dennoch immer von den elektro-negativen Körpern als das Verbrennen unterhaltenden (zündenden), und von den elektro-positiven als den verbrennlichen (brennbaren). Wenn man also einen Strom Wasserstoffgas im Sauerstoffgase verbrennt, so sagt man, das Oxygen unterhalte das Verbrennen des Hydrogens. Was geschieht demnach, wenn man einen Strom Oxygen im Hydrogen verbrennen lässt? Darf man nicht eben so wohl sagen, das Hydrogen unterhalte die Verbrennung des Oxygens? Die Umstände sind in diesen beiden Fällen genau dieselben. Warum also die Erklärung ändern und sagen, es sei stets das Hydrogen, welches hier verbrenne, wo es in Contakte mit dem Oxygen ist.

Von diesem Punkt ausgehend und das Verbrennen sonach, der elektrischen Theorie gemäss, als eine Erscheinung betrachtend, welche beiden Körpern in gleichem Masse zuzuschreiben sei, hat Herr Kemp neue Verbrennungen hervorzubringen gesucht, indem er stets zwei Körper von entgegengesetzten Elektricitäten zusammenbrachte. Es gelang ihm, dadurch die Wissenschaft mit mehreren sehr glänzenden Versuchen zu bereichern, die auf eine sehr befriedigende Weise in diese Theorie sich fügen.

Es mögen hier einige der von Herrn Kemp ersonnenen Versuche folgen: 1) Oxygen*) und Chlor können in einer Wasserstoffatmosphäre verbrannt werden. 2) Atmosphärische Luft, Oxygen, Chlor, salpetrige Säure und Chromchlorid verbrennen sehr gut im ölbildenden Gase. Um Oxygen im ölbildenden Gase zu verbrennen verfährt man folgendermaassen: man füllt eine mit Wasser gesperrte tubulirte Glasglocke mit diesem Gase, zündet es an dem Tubus an und bringt mitten durch die Flamme eine kleine Platinschale mit im völligen Sieden begriffenen chlorsauren Kali, dessen Oxygen mit Schnelligkeit entweicht. Dieses Schälchen ist an einem Drathe befestigt, der durch einen Pfropf hindurchgeht. Der Pfropf dient zum Tragen der Schale und zugleich zum Auslöschen der

*) Dieser Versuch ist nicht neu, alle übrigen sind es.

Flamme des ölbildenden Gases. Das Oxygen fängt beim Durchgange durch die Gasflamme Feuer und verbrennt mit einem prachtvollen Glanze. Man kann die Farbe der Flamme abändern, indem man zu dem chlorsauren Salze salpetersaures Strontian, Natron oder Kupfer hinzufügt. Ich kenne keine herrlicheren Versuche, das Chlor zu verbrennen; man lässt es in Form eines Strahls in eine Flasche mit ölbildendem Gas einströmen, welches man am Tubus entzündet. Das Chlor verbrennt im Innern und veranlasst die Absetzung von viel Kohle. Lässt man atmosphärische Luft und salpetrige Säure in Form eines Strahles einströmen, so brennen diese gleichfalls, jedoch mit einer blassen Flamme, wenn der Strom nicht zu stark ist. Das Chromchlorid, in einer gläsernen Schale eingebracht, brennt lange Zeit. Es setzt sich keine Kohle dabei ab, wohl aber ein grünes Pulver, welches keine Spur davon enthält und wahrscheinlich grünes Chlorür ist. Alle diese Versuche gelingen eben so gut in dem Leuchtgase. 3) Dieselben Substanzen, nämlich Oxygen, Chlor und Chromchlorid, brennen auch im Schwefelwasserstoffgase. 4) Das Chromchlorid brennt mit Lebhaftigkeit in den Dämpfen des Schwefelchlorürs, unter Absetzung eines rosenrothen Pulvers.

Diese Versuche unterstützen die elektro-chemische Verbrennungstheorie. Herr Kemp glaubt, dass man die fehlerhaften Ausdrücke brennbar und die Verbrennung unterhaltend (zündend) verlassen sollte, in Betracht dessen, dass unsere bisherigen Zünder unter geeigneten Umständen als brennbare Körper erscheinen, und weil sogar zwei Verbindungen, die denselben Zündstoff enthalten, zusammen verbrennen können. (S. No. 4.) In der That, angenommen unsere Atmosphäre bestände aus ölbildendem Gase, würde es nicht in Beziehung auf Körper, welche man in diesem Gase verbrennen kann, ein Zünder werden, und müsste man alsdann nicht jene Körper in der Erde aufsuchen, anstatt der Steinkohlen die nunmehr unbrauchbar werden würden?

Da die Versuche des Herrn Kemp nur denjenigen bekannt sind, die an seinen Vorlesungen Theil nehmen, so hielt ich es für passend, die Societät sobald als möglich davon in Kenntniss zu setzen.

4) *Verbindungen von Metalloxyden.*

Persoz hat der Soc. d'hist. natur. de Strasb. (L'Inst. 2e Ann. No. 54. p. 169.) mitgetheilt, dass es ihm gelungen sei, metallische Oxyde so zu verbinden, dass sie bestimmte binaire Verbindungen der zweiten Ordnung bilden.

In der Natur findet man mehrere Verbindungen dieser Art, und man ist selbst auch schon im Stande gewesen, in den Laboratorien sehr viele darzustellen. Die hiebei angewendeten Methoden erlaubten aber nicht, diese Verbindungen in bestimmten Verhältnissen zu erhalten.

Die von Persoz angewendete Methode besteht darin, dass man ein Oxyd im Ueberschusse in einem Salze auflöst und die Lösung mit einem löslichen neutralen Salze zusammenbringt, mit dessen Basis das Oxyd sich verbinden soll. Hiebei gebrauche man blos die Vorsicht keine Salze anzuwenden, deren Säuren mit der einen oder andern Basis eine unlösliche Verbindung bilden.

Die Verbindungen, welche Persoz der Gesellschaft vorzeigte, waren Krystalle von Bleioxyd mit Kupferoxyd, und von Bleioxyd mit Silberoxyd.

Es scheint anfangs, dass, um zwei Oxyde mit einander zu verbinden, man sie blos in einer Säure aufzulösen und dann mit Kali herauszufällen braucht; da sie aber nicht einen gleichen Grad von Verwandtschaft besitzen, so würden sie durch den Zusatz der Alkalien nicht gleichzeitig herausgefällt; das am wenigsten basische Oxyd würde zuerst herausfallen, und wenn es einmal isolirt, und dann unlöslich geworden ist, so kann es sich nicht mehr mit dem andern freigewordenen Oxyde verbinden.

Persoz hat sich ferner überzeugt, dass sich auch Verbindungen dieser Art beim Beizen der Zeuge, mittelst Blei und Kalksalzen bilden, und dass beim Ausfärben der, mit Thonerde oder Eisenoxyd, bei Gegenwart einer gewissen Quantität Kreide, gebeizten Zeuge im Krappbade, sich dreifache Verbindungen von Thonerde, Kalkund Farbestoffen erzeugen. Alle diese Oxydverbindungen besitzen eine viel grössere entfärbende Kraft als die einzelnen Oxyde, aus denen sie gebildet sind, woraus sich erklären lässt,

warum sie eine grössere Verwandtschaft zu den Zeugen haben. Denn nach Persoz sind die beiden Eigenschaften der Oxyde, das Vermögen eine gefärbte Flüssigkeit zu entfärben und die Neigung, sich mechanisch an die Zeuge anzuhängen, um als Beizmittel zu dienen, sehr eng mit einander verbunden. Das Vermögen irgend eines Körpers, sich an einem Zeug von Hanf oder Baumwolle mechanisch anzuhängen, ist im geraden Verhältnisse mit dem Vermögen desselben, eine gefärbte Flüssigkeit zu entfärben.

---

5) *Reinigung des kohlensauren Natrons.*

(Ann. de chim. et de phys. Fév. 1834. p. 221).

Dieses Salz wird gewöhnlich durch Umkrystallisiren gereinigt; es hält aber eine so grosse Menge von Mutterlauge zurück, dass man sehr viele Operationen machen muss, um es gänzlich von fremdartigen Stoffen zu reinigen, und am Ende erhält man nur eine sehr geringe Quantität reines Salz. Das folgende Verfahren scheint mir vortheilhafter zu sein, und ich will es desshalb hier mittheilen.

Dieses Verfahren ist dem ähnlich, welches in Frankreich zur Reinigung des Salpeters angewendet wird; es besteht in Folgendem:

Man nimmt Krystalle von kohlensaurem Natron, so wie sie im Handel vorkommen, wäscht sie und macht eine heisse Auflösung davon. Während man diese erkalten lässt, rührt man sie beständig mit einem Spatel, um das Krystallisiren zu stören und blos Krystallkörner zu erhalten. Man kann das Erkalten, durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser, beschleunigen. Zuweilen geschieht es auch, dass, obgleich die Auflösung ganz erkaltet ist, sie dennoch nicht krystallisirt, und dass das Krystallisiren plötzlich geschieht. Hierbei besonders muss man die Flüssigkeit stark umrühren, damit die Krystalle sich nicht an einander hängen. Diesem spätern Krystallisiren kann man auch zuvorkommen, indem man einige Krystalle in die Flüssigkeit wirft, im Momente, wo sie anfängt gesättigt zu werden.

Die erhaltenen Krystalle werden in einen Trichter gefüllt, in dessen Spitze man etwas Werg oder Baumwolle gethan hat. Man lässt sie zuerst abtropfen, benetzt sie dann zu wiederholtenmalen mit etwas destillirtem Wasser, indem man jedesmal wartet, bis das vorige Wasser abgetropft ist. Das Waschwasser wird von Zeit zu Zeit mit Silbersolution probirt, nachdem es vorher mit Salpetersäure gesättigt worden ist; findet keine Trübung mehr Statt, so ist die Salzmasse vollkommen rein. Auf solche Weise erhält man durch diese erste Operation mehr als die Hälfte des angewandten kohlensauren Natrons, und zwar vollkommen rein. Die Mutterlauge, so wie das Waschwasser kann man abdampfen und auf dieselbe Weise behandeln. Dieses Reinigungsverfahren könnte man noch bei vielen andern Salzen mit Erfolg anwenden. Seine Wirksamkeit besteht darin, dass die körnigen Krystalle, welche man bei einer gestörten Krystallisation erhält, sich ausserordentlich leicht vom Wasser durchdringen und gut waschen lassen.

---

6) *Kohlensaures Natron.*

(L'Institut 2e Année. No. 54. p. 168.)

Persoz hat kürzlich der *Soc. d'hist. natur. de Strasbourg* ein in rhombischen Octaëdern angeschossenes kohlensaures Natron vorgelegt, welches nur halb so viel Krystallwasser enthielt, als das im Handel vorkommende prismatische Salz. Dieses octaëdrische Salz wurde neulich in der chemischen Fabrik zu Bouxwiller beobachtet, wo blausaures Kali bereitet wird. Daselbst glühte man seit einiger Zeit die thierischen Stoffe mit in Paris gekaufter amerikanischer Pottasche, welche ohne Zweifel daselbst mit künstlicher Pottasche gemengt worden war; denn, nach diesem Glühen fand man in den Mutterlaugen, aus welchen das blausaure Kali durch Concentration und rasches Krystallisiren gewonnen worden war, wieder eine gewisse Menge kohlensauren Natrons. Dieses schoss durch langsames Erniedrigen der Temperatur in octaëdrischen Krystallen an, wie, unter ähnlichen Umständen, der octaëdrische Borax.

Dieses neue Salz ist durchsichtig, schwach efflorescirend; es besitzt eine schief octaëdrische Form (hemiprismatisches Sy-

stem von Mohs), und ist in Wasser auflöslich. Wird die Flüssigkeit bis zu 30° abgedampft, so geht das Salz, indem es das nöthige Wasser aufnimmt, wieder in die prismatische Form über.

Dieses neue Salz wurde einer Analyse unterworfen; das Wasser wurde durch Glühen, das Natron als schwefelsaures Salz und die Kohlensäure dem Volumen nach, bestimmt.

Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

Trockenes kohlensaures Natron	53.25
Wasser	46,75.

Diess giebt nach Atomen:

	auf 100 durch Berechnung.
$CO^2 + Na\ O = 666.25$	54.23
$H^2\ O + 5 \quad = 562.40$	45.77.

Der kleine Unterschied zwischen den berechneten und beobachteten Mengen mag wohl von einem Gehalte an prismatischem Salze herrühren.

Persoz bemerkt, dass durch das Dasein dieses Salzes eine gewisse Analogie zwischen der Boraxsäure und der Kohlensäure noch mehr dargethan wird, da ihre Natronsalze ganz entsprechend sind: doch fügt er hinzu, dass, nach verschiedenen Chemikern, die Zusammensetzung nach Atomen dieser beiden Säuren sehr verschieden sei. Am Schlusse bemerkt Persoz, dass er so eben erfahren habe, wie auch der englische Chemiker Clarke ein von gewöhnlichem kohlensauren Natron verschiedenes Salz erhalten habe.

---

7) *Thonarten.*

Professor Forchhammer hat der dänischen Gesellschaft für Naturgeschichte und Mathematik, eine Reihe von Versuchen über die Zusammensetzung und Bildung der Thonarten vorgelesen.

Zur Analyse einer jeden Thonart sind drei oder vier Hauptoperationen erforderlich. Die erste besteht in einer Digestion derselben in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wodurch sich der kohlensaure Kalk auflöst, der dann auf die gewöhnliche Art quantitativ bestimmt wird. Die zweite bestehet in einer mehrmaligen abwechselnden Behandlung mit Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoffsäure und kohlensaurem Natron. Durch den

Schwefelwasserstoff wird das eisenhaltige Silicat zersetzt, und der Zusammenhang zwischen den andern Basen und der Kieselerde aufgehoben; durch die Chlorwasserstoffsäure werden die Basen aufgelöst, und das kohlensaure Natron verbindet sich mit der Kieselerde. Alle diese Substanzen werden auf die gewöhnliche Art von einander geschieden und quantitativ bestimmt. Die dritte Operation bestehet darin, dass man die von den vorigen Arbeiten gebliebenen Rückstände in Schwefelsäure kocht, und dann mit kohlensaurem Natron behandelt; auf diese Weise wird die Menge der kieselsauren Thonerde bestimmt. Bei der vierten Operation endlich wird der zu analysirende Thon mit kohlensaurem Baryt geglüht, und das weitere Verfahren geschieht wie mit anderen geglühten Mineralien.

Die Analyse der Porcellanerde von Bornholm gab folgendes Resultat:

0,33 kohlensaure Kalk - und Bittererde und in sehr verdünnter Säure auflöslicher Glimmer.
3,50 Glimmer
74,30 Porcellanerde, ($\dot{A} + \ddot{S}i + 2$ Aq)
21,87 Quarzsand.

Der Glimmer bestand aus Kali, Bittererde, Thonerde, Eisenoxyd und Kieselerde. Forchhammer fand bei dieser Analyse ein metallisches Silicat, dessen Basis er für Cerium hält. Er kann aber noch nichts Bestimmtes darüber sagen und hat sich vorgenommen neue Versuche desshalb anzustellen. Was er hier Porcellanerde nennt, findet sich in der Bornholmer Erde mechanisch mit Quarz gemengt. Er sucht auch zu beweisen, dass die Porcellanerde nichts anderes als ein mechanisches Gemenge von Quarz und kieselsaurer Thonerde sei, worin die Quantitäten Sauerstoff in der Säure und Basis gleich sind. Durch eine Menge von Beobachtungen hat es sich gezeigt, dass die Porcellanerde das Produkt der Zersetzung des Feldspaths ist; damit aber durch dieses Effloresciren Porcellanerde gebildet werden könne, muss das Wasser eine Verbindung von drei Atomen Kieselerde und einem Atom Kali, oder eine Verbindung, worin der Sauerstoffgehalt der Kieselerde das neunfache von dem des Kalis ist, auflösen.

Er untersuchte ferner die Zusammensetzung einer anderen Thonart von derselben Insel, und fand Glimmer, Porcellanerde,

Quarzsand, Natron, bittererdehaltigen Feldspath und sehr viel Eisenoxyd. Letzteres rührte ohne Zweifel von kohlensaurem Eisen her, welches die Steinkohlenformation begleitet. Der gelbe Thon von verschiedenen Theilen der Insel besteht aus:

1) Kaliglimmer, 2) Porcellanerde, 3) Quarz, 4) Eisenoxyd.

Der blaue Thon, obgleich er sich in der Nähe des gelben befindet, weicht doch in seiner Zusammensetzung sehr von ihm ab. Man findet in ihm keine Spur von Kali. Die Analyse mittelst Schwefelwasserstoff zeigte, dass dieses Fossil zusammengesetzt war aus Hornblende mit Feldspath verbunden, wie der Diorit, der Sienit und der mit Hornblende gemengte Grünstein, was durch seinen grossen Gehalt an Eisenoxyd und geringen Gehalt an Kieselerde bestätigt wird.

Der Eisenthon, den Forchhammer analysirte, kam aus einem seit mehrern Jahrhunderten angebauten Boden, weshalb er viel Humus enthielt. Keine Spur von Chlorcalcium oder Natrium war aber darin aufzufinden, was um so auffallender ist, da man diesen Thon für ein Meeresprodukt hält. Dieses beweist, dass der Eisenthon nicht dem Chlornatrium seine Fruchtbarkeit zu verdanken hat; ebenso findet sich kein kohlensaurer Kalk darin, der doch auch als einer der fruchtbarsten Bestandtheile angesehen wird. Im übrigen ist die Zusammensetzung dieses Eisenthons ähnlich der des gelben Thons; er enthält auch noch viel Kaliglimmer. Dieser letztere zeigt aber bei den verschiedenen Thonarten ein ungleiches Verhalten: beim Eisenthon ist er in den verdünntesten Säuren löslich, im gelben Thone hingegen muss man die Masse vorerst durch Schwefelwasserstoff zersetzen, damit die Säure einwirken könne.

(L'Institut. 2e Année. No. 55. p. 175).

---

8) *Ueber die Chromchlorüre.*

Aus einem Briefe des Herrn William Grégory an Herrn Robiquet d. d. Edinburg den 16. April 1834.

(*Journ. de Pharm.* Juill. 1834. S. 413—415.)

Man kennt seit einigen Jahren die von Unverdorben und Thomson entdeckte rothe und rauchende flüchtige Flüssigkeit, die von Unverdorben für ein der Chromsäure entsprechendes Chlorid angesehen worden ist. Herr Kemp, ein

hiesiger sehr geistreicher Chemiker, hat so eben einige interessante Thatsachen bei dessen Zersetzung beobachtet.

Wenn man diese Flüssigkeit mit Schwefelchlorür mischt, so entsteht eine sehr energische Wirkung. Von der flüchtigen Substanz entweicht viel und ein Pulver von sehr schöner heller rosenrother Farbe setzt sich ab, welches im Wasser unauflöslich ist. Die nämliche Substanz findet sich bei der Wirkung des Schwefels und des flüssigen Phosphorchlorürs auf das Chromchlorid wieder. Herr Kemp glaubte anfangs, dass die beiden Chlorüre sich zu einer neuen Verbindung vereinigt hätten; dem ist aber nicht also; denn nach Bereitung einer hinlänglichen Quantität dieser Substanz, unterwarf ich sie einer Analyse mit kaustischem Kali und fand sie zusammengesetzt aus:

Chlor	6,41 oder wohl	Chlor	3 At.	106,35	65,50
Chrom	3,37	Chrom	2 At.	56,00	34,50
				162,35	100,00.
Verlust (Wasser?)	0,22				
	10,00.				

Ihre Formel würde demnach 2 Cr. + 3 Cl. sein; diess aber ist die Formel für das Chlorür, welches man durch Austrocknen des salzsauren Chromoxyduls erhält; diese beiden Körper sind jedoch von einander sehr verschieden. Der eine, jener neue, hat ein mattes Ansehn, und ist im Wasser unauflöslich; der andere hingegen ist krystallinisch, leicht löslich und sogar zerfliesslich. Nach meiner Analyse müsste man schliessen, diese beiden Chlorüre seien isomer und lediglich wie das geglühete und das nicht geglühete Oxyd von einander verschieden. Wird das Chromchlorid durch Schwefelchlorür zersetzt, so geht es in Chlorür über. Was aber wird alsdann aus dem Schwefelchlorür? Ist es nicht wahrscheinlich, dass es einen neuen Antheil Chlor anzieht und sich dabei in Schwefelchlorid umbildet? Diess ist ein Punkt, den ich mir vorgenommen habe, nächstens zu studiren.

Unter den Beobachtungen des Herrn Kemp über das Chromchlorid findet sich noch eine merkwürdige Erscheinung. Wenn man durch diese Flüssigkeit Schwefelwasserstoff streichen lässt, so entwickelt sich in der Röhre Rothglühhitze; zu gleicher Zeit setzt sich ein grünes Pulver ab, welches wahrscheinlich Schwefelchrom ist, da auch Salzsäure frei wird. Dieses Pulver ist noch nicht untersucht worden.

9) *Ueber die Destillationsprodukte der Weinsteinsäure und Paraweinsteinsäure (Traubensäure).*

Auszug aus einer Abhandlung von J. Pelouze.

(L'Instit. 2e Ann. No. 58. p. 201.)

Die Entdeckung der Brenzweinsteinsäure verdanken wir Rose: er erhielt diesen Körper bei der Untersuchung der ehemals unter dem Namen empyreumatischer Weinsteinsäure bekannten Flüssigkeit. Kurz nachher wiederholten Fourcroy und Vauquelin die Versuche dieses Chemikers und fanden seine Behauptung bestätigt, dass die Brenzweinsteinsäure, vermöge ihrer besonderen Eigenschaften, einen eigenthümlichen Körper ausmache. Bis jetzt sind keine weitere Untersuchungen darüber vorgenommen worden, obgleich diese Säure noch nicht genug bekannt war. Ich glaubte also, dass eine vollständigere Kenntniss dieses Körpers und eine genaue Untersuchung darüber, ob er sich nicht durch seine Bildung und Zusammensetzung den anderen Brenzsäuren nähere, nicht ohne Interesse sein dürfte. Besonders schien mir die Untersuchung der Destillation der Traubensäure und ihre Vergleichung mit der Weinsteinsäure von Wichtigkeit zu sein. Die erhaltenen Resultate theile ich hier in dieser Abhandlung mit.

Die Brenzweinsteinsäure ist weiss, geruchlos, sehr in Wasser und Alkohol auflöslich, von stark saurem, dem der Weinsteinsäure ähnlichen, Geschmack. Sie schmilzt bei 100° und siedet ungefähr bei 188°. Da ihr Siedepunkt der Temperatur, bei welcher sie sich zersetzt, sehr nahe ist, so hält es sehr schwer, sie ohne Rückstand zu verflüchtigen.

Eine concentrirte Auflösung von Brenzweinsteinsäure trübt nicht Kalk, Baryt und Strontianwasser. Sie bildet mit basisch essigsaurem Blei einen starken, weissen, käsigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschuss des essigsauren Salzes oder der Säure auflöst. Neutrales essigsaures und salpetersaures Blei werden durch diese Auflösung nicht getrübt.

Quecksilberoxydul- oder Oxydsalze, schwefelsaures Eisenoxyd, Kalk und Barytsalze, schwefelsaures Zink, Mangan und Kupfer werden durch die freie Brenzweinsteinsäure nicht gefällt.

Das Kali giebt mit ihr ein sehr lösliches, zerfliessliches und schwer krystallisirbares Salz. Ein Ueberschuss von Säure mengt sich blos mit dem neutralen Salze, ohne, wie die Weinsteinsäure, ein saures Salz zu bilden.

Setzt man brenzweinsteinsaures Kali zu einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, so entsteht ein reichlicher weisser Niederschlag. Mit schwefelsaurem Eisenoxyd entsteht ein röthlich-gelber, ungefähr im 200 Thl. Wasser löslicher Niederschlag; mit schwefelsaurem Kupferoxyd ein grüner, welcher sich fast in derselben Menge Wasser löst.

Brenzweinsteinsaures Kali trübt die Auflösung von neutralem essigssauren Blei nicht sogleich; nur nach einigen Minuten, oft auch erst nach einigen Stunden, fängt die Flüssigkeit an sich zu trüben und setzt einen weissen flockigen Niederschlag von brenzweinsteinsaurem Blei ab. Mit basisch essigsaurem Blei geschieht die Fällung augenblicklich.

Bei der Destillation der Weinsteinsäure erhält man, wie bei der von anderen Pflanzensäuren, je nach der Temperatur, bei der sie vor sich geht, sehr verschiedenartige Produkte, so wohl der Qualität als der Quantität nach.

Bei starkem Feuer erhält man empyreumatische Oele, ölbildendes Gas, Wasser, Kohlensäure, Essigsäure, die so stark concentrirt ist, dass sie beinahe krystallisirt, und eine so geringe Menge von ganz unreiner Brenzweinsteinsäure, dass es sehr schwer und langwierig ist, ein ganz reines Produkt darzustellen. In der Retorte bleibt sehr viel Kohle zurück.

Zwischen 200° und 300° erhält man noch dieselben Produkte, aber schon in sehr verschiedenen Mengen. Es bildet sich viel mehr Kohlensäure, Brenzweinsteinsäure, während hingegen die Menge von Kohlenwasserstoff und empyreumatischen Oelen immer geringer wird.

Zwischen 175 und 190° ist kaum eine Spur von Oel bemerkbar. Kohlensäure, Wasser und Brenzweinsteinsäure sind vorwaltend; Essigsäure, Kohlenwasserstoff, Kohle bilden sich in sehr geringer Menge; jedoch kann man ihre Bildung nicht gänzlich verhindern.

Wenden wir nun diese Thatsachen auf die Darstellung der Brenzweinsteinsäure an, so ersehen wir deutlich, dass man um so mehr und um so reinere Produkte erhalten wird, je mehr

man die Hitze bei der Destillation mässigt. So z. B. im letzten Falle, wenn man die Temperatur nicht höher als 190° hat steigen lassen, braucht man nur das Destillationsprodukt abzudampfen, um sogleich ganz weisse Krystalle zu erhalten, die man nur noch mit etwas Kohle zu reinigen braucht. Die Operation dauert aber ungemein lange, und erfordert sehr viel Sorgfalt, so dass es besser ist, die Destillation bei einer Temperatur von 200° — 300° vorzunehmen.

Um die Brenzweinsteinsäure aus der gemengten Flüssigkeit, welche sie aufgelöst enthält, zu gewinnen, bringt man letztere in eine Glasretorte, destillirt ab bis der Rückstand Syrupsconsistenz erlangt hat. Man wechselt alsdann die Vorlage und destillirt bis die Masse trocken ist; die zuletzt übergegangene Flüssigkeit setzt man einer sehr starken Kälte aus, oder lässt sie unter der Luftpumpe freiwillig verdunsten. In diesen Fällen scheiden sich dann unregelmässige, gelbliche, brenzlichriechende Krystalle aus. Man presst sie zu wiederholtenmalen zwischen Filtrirpapier, löst sie wieder in Wasser auf und behandelt die kochende Auflösung mit etwas thierischer Kohle. Beim Erkalten setzen sich reine, farb- und geruchlose Krystalle von Brenzweinsteinsäure ab.

In freiem Zustande besteht diese Säure aus $C_5\ H_8\ O_4$; in Verbindung mit Basen verliert sie ein Atom Wasser und wird $C_5\ H_6\ O_3$.

Unter den am genauesten bekannten Beispielen von isomerischen Körpern der organischen Chemie stehen die Weinsteinsäure und Traubensäure (Paraweinsteinsäure) oben an; nach den Analysen von Gay-Lussac und denen von Berzelius lassen sie keinen Zweifel mehr in dieser Hinsicht übrig.

Die Einwirkung der Wärme auf zwei ganz gleich zusammengesetzte, nur mit verschiedenen Eigenschaften begabte, Körper, musste also von sehr grossem Interesse sein, von welcher Art das Resultat dieser Einwirkung auch sein mochte. Es handelte sich darum, ob dabei die Isomerie aufgehoben oder beibehalten werde, ob sich dabei eine neue Brenzsäure bilde?

Ich versuchte es also diese Frage zu lösen, und aus meinen Versuchen ergab es sich, dass die Weinsteinsäure und Traubensäure sich bei der Destillation ganz gleich verhalten,

dass der Grad ihrer Zersetzung gleich ist, und dass sie beide eine ganz identische Brenzsäure geben. Ich habe um so mehr Sorgfalt auf diese Untersuchung verwendet, da die Citronensäure und Aepfelsäure, welche auch isomerisch sind, dennoch verschieden zusammengesetzte, und mit verschiedenen Eigenschaften begabte Brenzsäuren liefern.

---

10) Ueber das Zimmetöl.

Auszug einer, von J. Dumas und E. Péligot der Pariser Akademie den 11. Aug. 1834 vorgelegten Abhandlung.

(L'Instit. 2e. Ann. Nr. 66.).

Im Handel kommen verschiedene Sorten Zimmet und zwei Sorten Zimmetöl vor; letztere sind das Oel des Ceylonzimmets und das des chinesischen Zimmets. Man erhält sie beide durch Destillation.

Das chinesische Zimmetöl ist dunkel röthlich-gelb, riecht unangenehm, wanzenartig, und wird zu 36 — 40 Francs pr. Pfund verkauft. Das ceylon'sche Zimmetöl, welches wir durch die ostindische Compagnie erhalten, riecht angenehm süss, kostet 30 — 40 Fr. die Unze, und wird höher geschätzt als das vorige. Wegen des hohen Preises der letztern Sorte sollte man meinen, sie sei vollkommen rein; sie enthält aber dennoch einige wenige fremdartige Bestandtheile, so weit wir diess in Folge der von uns angestellten Vergleichung dieses Oels mit dem, welches wir selbst bereitet hatten, behaupten können.

Da wir uns nicht auf die Reinheit des im Handel vorkommenden Oels verlassen konnten, sahen wir uns genöthigt, uns durch Destillation der Zimmetrinde diesen Körper zu verschaffen. Leider zeigten sich auch bei dieser Arbeit neue Schwierigkeiten. Man erhält so wenig Oel, dass selbst im günstigsten Falle die Unze auf 80 bis 100 Francs zu stehen kömmt.

Obgleich es unser innigster Wunsch war, diesen Körper aufs Genaueste zu studiren, so waren wir doch genöthigt, uns zu beschränken, und um so mehr, da es häufig geschah, dass die Zimmetrinden bei der Destillation beinahe gar nichts lieferten.

Um reines Oel zu erhalten, wähle man eine sehr gute ceylon'sche Zimmetrinde, zerstosse sie, und lasse sie zwölf Stunden lang mit gesättigtem Salzwasser digeriren; endlich destillire man sie rasch über offenem Feuer. Man erhält so ein milchiges Wasser, welches das Oel absetzt. Man sammelt dieses auf, digerirt es mit Chlorcalcium, und dann kann man das Oel als rein betrachten.

Lässt man dieses Oel mit überstehendem Wasser an offener Luft stehen, so erfüllt es sich nach einiger Zeit mit ziemlich voluminösen nadelartigen oder blättrigen Krystallen, von welchen später die Rede sein wird.

Das Zimmetöl nähert sich ganz auffallend dem gewöhnlichen Kampher, durch die Einwirkung, welche es durch concentrirte Salpetersäure erleidet; es verdickt sich fast augenblicklich und bildet ein wahres krystallisirtes Salz, ein Nitrat, in welchem das Oel die Rolle der Basis spielt. Diese charakteristische Erscheinung zeigt sich auch in den im Handel vorkommenden Oelen, sowohl im chinesischen als ceylon'schen Oele, nur auf unvollkommene Weise. Nur nach 12 Stunden, oder wenigstens nach 8 oder 10 Stunden sieht man die Krystallisation vor sich gehen. Das reine Oel verwandelte sich in eine harte und zerreibliche krystallinische Masse, das Handelsöl hingegen liefert immer ein butterartiges Produkt, worin offenbar die Krystalle mit einer öligen, uns unbekannten Substanz gemengt sind.

Das Zimmetöl verbindet sich mit trockenem Chlorwasserstoffgas. In diesem Falle nimmt ganz reines Oel eine dunkelgrüne Farbe an, was eine Zersetzung anzuzeigen scheint; mit Salpetersäure geschieht diess aber nicht.

Es verbindet sich vollkommen mit Ammoniak und giebt ein krystallisirbares, luftbeständiges Produkt.

Das Zimmetöl, besonders feuchtes, absorbirt rasch Sauerstoffgas; es bildet sich so eine neue Säure, welche wir *Zimmtsäure* (acide cinnamique) nennen wollen. Ein anderes Produkt bildet sich nicht. Es ist diess dieselbe Säure, welche sich im alten Zimmetöl, oder in solchem, welches man der Luft aussetzt, bildet.

Behandelt man Zimmetöl mit Salpetersäure mit Unterstüzung von Wärme, so entwickelt sich ein sehr starker Geruch

nach bittern Mandeln, und ist die Einwirkung der Säure vollständig geschehen, so findet man im Rückstande eine starke Quantität von Benzoësäure.

Kocht man Zimmetöl mit einer Lösung von Chlorkalk, so bildet sich auch eine grosse Menge Benzoësäure, oder vielmehr benzoësaurer Kalk.

Sehr complicirt ist die Einwirkung des trockenen Chlorgases auf dieses Oel. Ist die Einwirkung des Chlors in der Wärme vollendet, so erhält man endlich eine krystallisirte, dem Chloral analoge, Substanz.

Erhitzt man Zimmetöl mit einer wässerigen Lösung von Kali, so scheint keine Veränderung vorzugehen. Enthält es etwas Zimmetsäure, was beinahe immer der Fall ist, so wird diese letztere gesättigt; eine weitere Erscheinung findet aber nicht Statt.

Erhitzt man aber Zimmetöl mit festem Kalihydrat, so erhält man eine grosse Menge reines Wasserstoffgas, und ein Kalisalz, wahrscheinlich zimmetsaures Kali, wird gebildet.

Diese verschiedenen Erscheinungen lassen das Zimmetöl unter drei Gesichtspunkten betrachten.

In der That verhält es sich in mehreren Reaktionen wie ein dem Bittermandelöl analoger Körper. Der Analogie nach könnte man ihm wohl den Namen Cinnamylwasserstoff (hydrure de cinnamyle) geben, so sehr verhält es sich in gewissen Reaktionen ganz gleich. Der Benzoylwasserstoff giebt aber nur Verbindungen, worin das Radikal der Benzoësäure sich immer wieder findet, das Zimmetöl zeigt aber sehr oft eine Umlegung seiner Atome, wodurch das eigene Radikal zerstört und durch das Benzoëradikal selbst ersetzt wird. Man ersieht hieraus, dass das Radikal der Zimmetsäure weit weniger beständig ist, als das der Benzoësäure.

Endlich zeigt sich das Zimmetöl für sich, abgesehen von seiner Zusammensetzung und Umwandlung, als ein Körper, der als Basis auftritt. Es verbindet sich mit den Säuren, und wir glauben nicht, dass die Einwirkung des Ammoniaks dieser Annahme widerspricht, denn wir wissen aus Erfahrung, dass das Ammoniak sich oft mit Körpern verbindet, welche die Charaktere von Säuren nicht besitzen.

Wegen der schwierigen Verbrennung des Zimmetöls ist seine Analyse nicht so leicht ausführbar. Erhöht man aber sorgfältig die Temperatur bis zum starken Rothglühen, und verfährt ganz langsam dabei, so lassen die erhaltenen Resultate Nichts zu wünschen übrig.

Das Zimmetöl, welches wir analysirten, hatten wir selbst dargestellt. Die drei folgenden Analysen geschahen mit Produkten aus zwei verschiedenen Operationen.

Wir fanden

	I.	II.	III.	Mittelzahl
Kohlenstoff	81,58	81,8	81,3	81,6
Wasserstoff	„	6,4	6,1	6,2
Sauerstoff	„	11,8	12,6	12,2
		100,0	100,0	100,0.

Die einzige entsprechende Formel scheint $C^{36}\ H^{16}\ O^2$ zu sein. Demnach wäre das Atomgewicht des Zimmetöls = 1677,3, eine Zahl, welche durch die salpetersaure, ammoniakalische oder salzsaure Verbindung bestätigt wird. Die Berechnung der Elemente giebt diese Zahl:

C^{36}	=	1377,3	—	82,1
H^{16}	=	100,0	—	5,9
O^2	=	200,0	—	12,0
		1677,3	—	100,0.

Untersucht man die Verhältnisse, welche diese Formel mit der Benzoëverbindung, unter welche man das Zimmetöl leicht ordnen kann, gemein hat, so fällt uns ein einfaches Verhältniss auf. Die Formel für das Zimmetöl ist:

$$C^{28}\ H^{10}\ O^2 + C^8\ H^6.$$

Diess wäre also Benzoëäther, in einen amidähnlichen Körper verwandelt; gerade wie wenn die trockene Säure und der ebenfalls trockene Kohlenwasserstoff, durch ihr Zusammentreten, ein Atom Wasser und Zimmetöl gebildet hätten.

Es sei dem wie ihm wolle, das Zimmetöl lässt sich durch ein Atom Benzoësäureradikal und ein Atom Essigsäureradikal darstellen, woraus sich auch seine leichte Umwandlung in Benzoësäure durch die oxydirenden Körper genügend erklären lässt.

Salpetersaures Zimmetöl.

Bringt man concentrirte Salpetersäure mit reinem Zimmet-

öl zusammen und schüttelt die Masse, so verbinden sich die Substanzen bald, und das krystallisirte Oel nimmt die Gestalt von gelblichen Lamellen an, welche sich auf Papier trocknen lassen. Das Wasser vernichtet diese Verbindung, und das Oel wird dann wieder frei. Sie zersetzt sich freiwillig; es entwickelt sich salpetersaures Gas und die Substanz wird flüssig und nimmt einen Geruch nach bittern Mandeln an. Diese Verbindung besteht aus:

	I. und II.	Berechnung
Kohlenstoff	56,5	55,8
Wasserstoff	5,6	4,5
Stickstoff	6,8	7,2
Sauerstoff	31,1	32,5
	100,0	100,0.

Die entsprechende Formel ist $C^{36}\ H^{16}\ O^2 + N^3\ O^5 + H^2\ O$. Durch genauere Untersuchung ist man vielleicht im Stande $H^2\ O$ wegzulassen.

Sowohl das ceylon'sche als das chinesische Zimmetöl geben dieses Nitrat; das Verhalten beider ist ziemlich gleich. Sie krystalliren durch die Einwirkung der Salpetersäure nur nach einigen Stunden, und das Krystallisiren geschieht nie in Masse, wie beim reinen Oel. Das Zimmetöl des Handels eignet sich also sehr gut zur Bereitung von schönen Krystallen dieses Nitrats. Zu diesem Zwecke braucht man blos gemeine Salpetersäure mit chinesischem Zimmetöl in eine etwas flache Schale hinzustellen; nach 2 oder 3 Stunden findet man lange, durchsichtige, schiefe Prismen mit rhomboëdrischer Basis, welche oft 2 oder 3 Zoll lang sind. Diese Krystalle lassen sich, wenn sie zwischen Papier ausgepresst worden sind, einige Stunden lang aufbewahren. Sie werden aber bald durch die geringste Wärme und die Feuchtigkeit der Luft zerstört.

Behandelt man sie mit Wasser, so setzen sie Zimmetöl ab, welches mit Salpetersäure augenblicklich in Masse krystallisirt.

Salzsaures Zimmetöl.

Zimmetöl mit salzsaurem Gase in Berührung gebracht, absorbirt davon eine grosse Menge, und nimmt, während es sich verdickt, eine grüne Farbe an. Im Anfange glaubten wir, dass diese Absorption nicht in bestimmten Verhältnissen ge-

schehe, aber durch Sättigen des Oels mit dem salzsauren Gase erhält man endlich ein Produkt, welches constant zu sein scheint, und mit der Formel $C^{36}\ H^{16}\ O^2 + Cl^2\ H^2$ übereinstimmt.

Ammoniak und Zimmetöl.

Schon weiter oben haben wir angeführt, dass das Zimmetöl sich mit Ammoniak verbindet; diess ist von Karls beobachtet worden. Dieser Chemiker hat sich aber nur des flüssigen Ammoniaks zu seiner Darstellung bedient, und eine klebrige halb flüssige Masse erhalten; wir hingegen fanden, dass das trockene Ammoniak mit dem Zimmetöl einen festen, trokkenen und pulverisirbaren Körper bildet. Diese Verbindung ist vollkommen luftbeständig; sie entspricht der Formel

$$C^{36}\ H^{16}\ O^2 + N^2\ H^6.$$

Zimmetsäure.

Mit diesem Namen bezeichnen wir eine Substanz, welche schon mehrere Chemiker in alten Zimmetölen gefunden hatten. Sie erscheint in grossen gelblichen Krystallen, welche Einige mit Bernsteinsäure verwechselten, Andere mit Benzoësäure. Endlich hat man sie kürzlich den eigentlichen Kampherarten zu nähern gesucht.

Diese Krystalle sind in heissem Wasser löslich, woraus sie sich beim Erkalten in perlmutterartigen Lamellen absetzen: wir betrachten letztere als reine Zimmetsäure. Die Analyse dieser Substanz giebt folgende Formel:

$$C^{36}\ H^{16}\ O^4.$$

Die Analyse des zimmetsauren Silbers zeigt aber, dass die Formel für die wasserfreie Säure, so wie sie sich in diesem Salze befindet, folgende ist:

$$C^{36}\ H^{14}\ O^3.$$

Vergleichen wir die Formel des Zimmetöls $C^{36}\ H^{16}\ O^2$ mit der der wasserhaltigen Zimmetsäure $C^{36}\ H^{16}\ O^4$, so ersieht man sogleich, dass diese Säure sich ganz einfach durch Oxydation bildet.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Verhältnisse ganz von einerlei Natur mit den von Wöhler und Liebig beim Mandelöl und der Benzoësäure beobachteten Wirkungen sind.

Uebrigens ähnelt die Zimmetsäure durch ihre äusseren Charaktere sehr der Benzoësäure; ein Hauptunterscheidungszeichen von der letztern Säure ist, wie wir schon weiter oben gesagt haben, dass die Zimmetsäure von der Salpetersäure angegriffen wird.

Wir haben auch schon erwähnt, dass, wenn man die Einwirkung des Chlors vollständig geschehen lässt, ein flüchtiger, in langen weissen Nadeln krystallisirbarer Körper gebildet wird, welcher in seiner Zusammensetzung dem Chloral sehr nahe kommt. Seine Formel ist: C^{36} H^{8} Cl^{8} O^{2}.

Diese Verbindung, welche wir *Chlorocinnor* nennen, giebt uns also wieder eine Gelegenheit an die Hand, das Gesetz der gegenseitigen Substitution der Körper zu bestätigen; in der That entsteht sie aus Zimmetöl, von welchem sie alle Elemente beibehalten hat, mit Ausnahme von 8 Atomen Wasserstoff, welche durch 8 Atome Chlor ersetzt worden sind, ganz wie es die Theorie angiebt.

Die Einwirkung des Chlors erfordert noch ein genaueres Studium; wir erlauben uns nur noch anzuzeigen, dass verschiedene Umstände die Existenz eines flüssigen Cinnamomchlorürs wahrscheinlich machen; es bildet sich vor dem Chlorocinnor, ist aber sehr schwierig zu isoliren.

---

11) Ueber elektrische Telegraphen, mit Beziehung auf Ohm's Theorie der Elektricitätsleitung.

Die nachstehende, aus den *Göttin. gel. Anzeigen* (St. 128 den 9ten Aug. 1834. S. 1272 — 1274) entlehnte Notiz wird besonders desshalb hier mitgetheilt, weil sie die Ausführbarkeit der, zuerst von dem verewigten Sömmerring aufgefassten, sinnigen Idee telegraphischer Signalisirungen durch Elektricität nachweist, die von Mehreren eben so kalt aufgenommen und abweisend ignorirt worden ist, wie die geistreiche Theorie der Elektricitätsleitung von Ohm, welche ihr zur Begründung dient. (Man vergleiche unter Anderen, was Bd. XIV. des *Jahrb. d. Chem. u. Phys.* S. 118 u. ff. darüber bemerkt worden ist.

„Wir können hierbei", heisst es dort nach Beschreibung der Einrichtung des neuen magnetischen Observatoriums zu

Göttingen und der dort aufgestellten Apparate und einiger damit angestellter Beobachtungen, „eine mit den beschriebenen Einrichtungen in genauer Verbindung stehende grossartige und bis jetzt in ihrer Art einzige Anlage nicht unerwähnt lassen, die wir unserm Herrn Professor Weber verdanken. Dieser hatte bereits im vorigen Jahre von dem physikalischen Cabinet aus, über die Häuser der Stadt hin bis zur Sternwarte eine doppelte Drahtverbindung geführt, welche gegenwärtig von der Sternwarte bis zum magnetischen Observatorium fortgesetzt ist. Dadurch bildet sich eine grosse *Galvani'sche* Kette, worin der *Galvani'sche* Strom, die an beiden Endpunkten befindlichen Multiplikatoren mitgerechnet, eine Drahtlänge von fast *neun tausend Fuss* zu durchlaufen hat. Der Draht der Kette ist grösstentheils Kupferdrath von der im Handel mit 3 bezeichneten Nummer, wovon eine Länge von einem Meter acht Grammen wiegt; der Draht des Multiplikators im magnetischen Observatorium ist übersilberter Kupferdraht Nr. 14, wovon auf ein Gramm 2,6 Meter kommen. Diese Anlage ist ganz dazu geeignet, zu einer Menge der interessantesten Versuche Gelegenheit zu geben. Man bemerkt nicht ohne Bewunderung, wie ein einziges Plattenpaar, am andern Ende hineingebracht, augenblicklich dem Magnetstab eine Bewegung ertheilt, die zu einem Ausschlage von weit über 1000 Scalentheilen ansteigt; noch auffallender aber findet man, wenigstens anfangs, dass ein Plattenpaar von sehr geringer Grösse, z. B. einem Zoll im Durchmesser, und unter Anwendung von blossem Brunnen- und selbst destillirtem Wasser eine nicht viel kleinere Wirkung hervorbringt, als ein sehr grosses Plattenpaar mit starker Säure. Und doch ist dieser Umstand bei näherer Ueberlegung ganz in der Ordnung, und dient nur zu neuer Bestätigung der schönen, zuerst von Ohm aufgestellten, Theorie. Bei Vermehrung der Anzahl der Plattenpaare wächst hingegen die Wirkung, und zwar dieser beinahe proportional. Die Leichtigkeit und Sicherheit, womit man durch den Commutator die Richtung des Stroms und die davon abhängige Bewegung der Nadel beherrscht, hatte schon im vorigen Jahre Versuche einer Anwendung zu telegraphischen Signalisirungen veranlasst, die auch mit ganzen Wörtern und kleinen Phrasen auf das Vollkommenste gelangen. Es leidet keinen Zweifel, dass es möglich sein würde, auf ähnliche Weise eine unmittelbare telegraphische Verbindung zwischen zwei, eine beträchtliche Anzahl von Meilen von einander entfernten Oertern einzurichten; allein es kann natürlich hier nicht der Ort sein, Jdeen über diesen Gegenstand weiter zu entwickeln."

iger da-
riebenen
e und bis
, die wir
natte be-
net aus,
doppelte
r Stern-
ist. Da-
der *Gal-*
n Multi-
tausend
grössten-
en Num-
n wiegt;
orium ist
amm 2,6
zu einer
geben.
ges Plat-
lich dem
usschlage
ffallender
paar von
ser, und
estillirtem
, als ein
ist die-
Ordnung,
uerst von
nzahl der
ar dieser
t, womit
und die
tte schon
legraphi-
Wörtern
Es lei-
ähnliche
zwischen
nder ent-
hier nicht
zu ent-

Zur Feuerungskunde.

I.

Der Sparofen ohne Klappe.

Vom Hauptmann v. Prittwitz.*)

Der Herr Medizinalrath Dr. Vogel in Glogau hat in den öffentlichen Blättern folgende Preisaufgabe gestellt: „einen Heitz- und Sparofen zu konstruiren, der ohne versteckte oder sichtbare Ofenrohrklappe und frei von jeder der Gesundheit und dem Leben des Menschen nachtheiligen und gefährlichen Einwirkung, mit dem wenigsten Brennmaterial die erforderliche Wärme am längsten gewährt. Wer diese Aufgabe zur Zufriedenheit Eines Königlichen Hohen Ministerii des Innern praktisch löst, dadurch den Gebrauch der Ofenröhrenklappe völlig ausschliesst, und darüber von Einer Königlichen Hochlöblichen technischen Deputation für Gewerbe, welcher die Prüfung der Bewerbungen und die Zuerkennung des Preises übertragen worden ist, bei dem Königlichen Hochlöblichen Oberlandesgericht von Niederschlesien und der Lausitz ein Zeugniss vorlegt, dem werden 100 vollwichtige holländische Dukaten sogleich ausgezahlt werden."

Es ist einleuchtend, dass die der Preisaufgabe am besten entsprechende Heitzung diejenige sein würde, welche:

a) aus einer gegebenen Menge Brennmaterial die grösstmögliche Quantität Wärme entwickelt; bei welcher ferner

*) Aus den Verhandlungen des Gewerbvereins in Preussen 1834. Dritte Lieferung.

b) die gewonnene Wärme mit dem geringstmöglichen Verlust sich dem zu heitzenden Raum mittheilt, und zwar auf eine in Hinsicht der Zeitdauer und des Grads der Wärme dem Zweck des zu heitzenden Raums entsprechendste Weise; und durch welche endlich

c) jeder Nachtheil und jede Gefahr für die Gesundheit der Bewohner gänzlich beseitigt wird.

Es bleibt daher zu untersuchen und näher anzugeben, in wiefern diesen drei verschiedenen Anforderungen genügt werden könne.

Zur Entwickelung der grösstmöglichsten Menge Wärme aus einer gegebenen Quantität Brennmaterials ist offenbar die vollständige Verbrennung des letztern erforderlich (in dem Sinne, wie die Chemiker diese betrachten). Diese wird bedingt durch einen hinreichenden Zufluss von atmosphärischer Luft (im gemeinen Leben Zug genannt). Die Chemiker (z. B. Clément) haben versucht, aus der Menge der zur vollständigen Verbrennung einer bestimmten Quantität Brennmaterial erforderlichen Luft die zweckmässigste Höhe und Weite der Schornsteinröhren, die Weite der Zuflussöffnungen, oder der Ofenthür zu berechnen. Es wirken indessen beim Zug in den Oefen so viel verschiedene Umstände ein, als: Unterschied der Stubentemperatur gegen die der äussern Luft, die meistens schon gegebene und nicht zu ändernde Höhe des Schornsteins, der Grad der Trockenheit des Brennmaterials u. s. w., ferner sind die Wirkungen des Luftzuflusses auf ein brennendes Feuer zu vielen Abweichungen unterworfen*), und noch zu wenig genau ermittelt, als dass bei dem jetzigen Standpunkt unserer Kenntnisse eine theoretische Berechnung über die zweckmässigste Einrichtung des Zugs ein praktisch brauchbares Resul-

*) Ein zu starker Zufluss kalter Luft kühlt nothwendig die durch das Verbrennen entwickelten Gase und den Ofen selbst zu sehr ab, und hält das Feuer zurück, wie man in gewöhnlichen Stubenöfen oft beobachten kann, aus welchem Grunde es sogar nicht ganz undenkbar ist, dass in der Praxis die vollständigste Verbrennung nicht gerade das grösste Quantum Wärme gebe. Auch ein schneller, aus einer kleinen Oeffnung kommender, Luftstrom, wie bei Gebläsen, wirkt ganz verschieden von einem langsamen Zufluss aus einer weiten Oeffnung.

tat zu liefern verspräche. Wir werden daher hierbei ganz empirisch zu Werke gehen müssen.

Die Erfahrung hat zuvörderst die Zweckmässigkeit der engen russischen Schornsteinröhren in dieser Hinsicht hinreichend bestätigt, weshalb dieselben unbedingt überall Anwendung verdienen, (da ausgenommen, wo der Rauch von offenen Herden abgeführt werden soll, was nicht hierher gehört). Zweitens werden wir die Oeffnungen in den Ofenthüren beim Einheitzen so annehmen müssen, dass die Flamme im Ofen möglichst klar erscheine und möglichst wenig Rauch entstehe, weil dieser immer ein Zeichen einer unvollständigen Verbrennung ist. Ob bei Anwendung der engen Ausflussröhren in den eisernen Kasten der Feilnerschen Oefen, durch die dort sich concentrirende Hitze, wirklich eine vollständigere Verbrennung des Rauchs bewirkt werde, scheint mir, wenn auch nicht unmöglich, doch auch nicht ganz erwiesen. Ausserdem bleibt es eine Hauptbedingung, nur recht trockenes Brennmaterial zu gebrauchen, indem nasses einerseits nicht vollständig verbrennt, und zu viel Rauch giebt, andererseits selbst wenn es möglich sein sollte, bei der grossen Gluth eine vollständige Verbrennung des nassen Brennmaterials, und zwar vorzüglich des nassen Holzes, zu bewirken, dennoch zu viel Wärme von der unter Dampfgestalt entweichenden Feuchtigkeit gebunden wird. Wenn aber auch selbst dieser Dampf in einzelnen Fällen, z. B. bei langen eisernen Röhren, nicht ungenutzt verfliegt, sondern sich niederschlägt und dabei seine Wärme wieder abgiebt, mithin gerade kein Wärmeverlust dadurch Statt findet, so ist doch die eben erwähnte sich niederschlagende Feuchtigkeit selbst zu nachtheilig für den Ofen, als dass man nicht die Anwendung von nassem Holz ganz verwerfen sollte. Der in Polen und Oberschlesien herrschende Gebrauch, von einem frisch gefällten Stamm täglich den erforderlichen Bedarf an Holz zur Feuerung abzuhauen, wird daher auch mit Recht als ein Zeichen von äusserster Unkultur und Unverstand angesehen. Das Vorstehende findet übrigens auch auf Torf und Steinkohlenfeuerung seine Anwendung, denn das Annässen der Steinkohlen in den gewöhnlichen Schmiedefeuern bewirkt schwerlich Entwickelung der grössten Hitze, scheint vielmehr einen andern Zweck zu erfüllen. — Noch bleibt zu

bemerken, dass, wenn von Innen eingeheitzt wird, zwar immer ein Theil der warmen Luft aus dem geheitzten Raum zur Unterhaltung des Feuers verwendet wird und dadurch verloren zu gehen scheint. Da aber diese erwärmte Luft die durch das Verbrennen entwickelten Gase und den Ofen selbst nicht so sehr abkühlt, oder, mit andern Worten, bei ihrem Eintritt in den Ofen nicht so viel Wärme braucht, um den Temperaturgrad des Ofens anzunehmen, so geht eigentlich dadurch keine Wärme verloren.

Nach dem gewöhnlichen Gebrauch werden Ofenthür und Klappe geschlossen, wenn man keine helle Flamme mehr bemerkt, vielmehr sich nur noch kleine glühende Kohlen im Ofen befinden, wodurch die meisten Unglücksfälle entstehen. Man glaubt dadurch die Wärme, oder wenigstens die glühende Luft, länger im Ofen zu behalten. Bei näherer Prüfung dürfte sich jedoch ergeben, dass dieses Verfahren ziemlich zwecklos sei, denn erstens werden wir weiter unten zeigen, dass die erwärmte Luft im Ofen wenig Wärme dem Zimmer abgeben kann, es vielmehr weit vorzuziehen sei, die feste Masse des Ofens möglichst zu erwärmen. Zweitens verlöschen die so gänzlich abgesperrten Kohlen wegen Mangel an Zutritt frischer Luft. Drittens bleiben dann immer eine Menge Kohlen zur nächsten Feuerung übrig, was zwar gerade kein Nachtheil ist, aber auch keinen Vortheil gewährt; und viertens soll alsbald dargethan werden, dass die durch Verbrennung des Feuerungsmaterials erzeugte Wärme sich auch ohne jenes Schliessen der Klappe möglichst vollständig benutzen lässt.

Wenn wir nun zur Beantwortung der zweiten Frage übergehen, wie die gewonnene Wärme sich mit dem geringstmöglichen Verlust dem zu heitzenden Raum mittheilen lasse, so ist es einleuchtend, dass diess dann der Fall sein würde, wenn die durch das Verbrennen entwickelten Gase ganz abgekühlt und mit der Temperatur der äussern Luft in den Schornstein träten, denn dann würde die ganze erzeugte Wärme von dem zu heitzenden Raum absorbirt werden. Bestehen nun die Wände des Ofens aus einem guten Wärmeleiter, wie z. B. Eisen, und bietet derselbe der Zimmerluft eine grosse Fläche dar, so wird die Absorption oder Wärmeabgabe an das Zimmer rasch erfolgen; bestehen dieselben dagegen

aus einem schlechten Wärmeleiter, wie Thon, und ist ihre Oberfläche verhältnissmässig gering, so wird das glühende Gas sich langsamer abkühlen. Jedenfalls aber sieht man leicht ein, wie in beiden Fällen durch Verlängerung des Weges, den das glühende Gas im Ofen zu durchlaufen hat, d. i. durch Anwendung von langen Zügen im Ofen, das Gas so weit abgekühlt werden kann, dass es zuletzt nur mit derselben Temperatur wie die zunächst liegenden kalten Gegenstände, Wände und dergleichen, oder wenig wärmer als diese, in den Schornstein tritt. Diese Abkühlung kann jedoch in der Wirklichkeit nicht so weit getrieben werden, indem die in den Schornstein entweichenden Gase noch so viel Wärme enthalten müssen, um hinreichenden Zug zur Unterhaltung des Feuers im Ofen zu verursachen, da wie bekannt der Luftzug blos durch den Unterschied der Temperatur der aus dem Ofen durch den Schornstein entweichenden Gase gegen die atmosphärische Luft erzeugt wird. Den Zug aber ohne Schornstein durch die Wirkung von Blasebälgen zu bewirken, wie in Schmelzhütten, bei Dampfwagen u. s. w., scheint für gewöhnliche Stubenheitzung, wenigstens bei dem jetzigen Zustand unserer Industrie, noch ganz undenkbar. Im Allgemeinen kann man annehmen, dass in gewöhnlichen, zweckmässig gebauten, mit mehreren Zügen versehenen, Stubenöfen der Weg, den die entwickelten Gase darin zu durchlaufen haben, aus dem oben gedachten Grunde meistens nicht mehr bedeutend durch Vermehrung der Züge verlängert werden kann, wenn man nicht eine Hülfsfeuerung anbringen will (s. unten), indem mitunter solche Oefen schon jetzt unter ungünstigen Umständen, bei niedrigen Schornsteinen und bei der ersten Anfeuerung zu rauchen pflegen, bis der Schornstein hinreichend erwärmt, oder wenigstens hinreichend mit erwärmten Gasen erfüllt ist. Eine genaue theoretische Berechnung, wie weit diese Verlängerung der Züge unter verschiedenen Umständen zu treiben sei, dürfte bei den vielen einwirkenden Nebenumständen, durchaus zu keinem haltbaren Resultate führen. Bei Heitzungen von zwei Stuben über einander wird man zweckmässig die obere noch durch den untern Ofen mitheitzen können, besonders wenn die Einrichtung so getroffen ist, dass der Rauch des untern beliebig entweder unmittelbar durch den Schornstein entweichen kann, oder erst

die Züge des obern Ofens vorher durchlaufen muss. Man wird dann das Rauchen bei ungünstiger Witterung, grosser Abkühlung des obern Ofens u. s. w. dadurch zu vermeiden im Stande sein, wenn man bei Anfang der Feuerung den Rauch des untern Ofens in den Schornstein treten lässt und erst nach gehörig eingetretnem Zug ihn durch den obern Ofen leitet.

Neben der grössern oder geringern Wärmeleitungsfähigkeit des zum Ofenbau verwendeten Materials kommt aber noch vorzugsweise die Dicke der aus demselben gebildeten Ofenwände in Betracht, indem, wenn diese dünn sind, die Wärme sich bald dem zu heitzenden Raum mittheilt, im entgegengesetzten Fall aber sich in der Masse des Ofens anhäuft. Diess führt uns auf zwei wesentlich verschiedene Arten, einen eingeschlossenen Raum zu heitzen, die wir die stetige und periodische Feuerung nennen wollen. Bei der erstern wird die ganze Zeit hindurch, dass die Heitzung dauern soll, ein mässiges Feuer unterhalten. Diess findet besonders bei der Feuerung mit den langsamer brennenden Steinkohlen und Torf Statt. Die Oefen müssen dabei von dünnem, leicht wärmeleitendem Material, also Eisen, oder wenigstens ganz dünnen Kacheln sein, und brauchen weniger Züge oder gar keine zu haben, da die Wärme viel rascher aus dem Ofen ausströmt. Bei der periodischen Heitzung wird dagegen nur zu gewissen Zeiten ein starkes Feuer im Ofen gemacht, die entwickelte Hitze theilt sich der Masse des Ofens mit, die bedeutend sein muss, und diese erwärmte Masse giebt dann nach und nach ihre Wärme theils durch Ausstrahlung, theils durch Mittheilung oder Berührung dem zu heitzenden Raum wieder ab. Die Masse des Ofens wirkt dabei ähnlich wie ein Sammelteich bei einer Wassermühle, oder wie das Gewicht einer Uhr, welches die auf einmal mitgetheilte Kraft langsam zum Betrieb des Uhrwerks verwendet.

Es erscheint bei näherer Prüfung vielleicht zweifelhaft, ob nicht bei jener stetigen Feuerung in eisernen Oefen die darin entwickelte Wärme vollständiger an den zu heitzenden Raum abgegeben werde, indem das Eisen und die dünnen Wände die Wärme viel rascher zu leiten scheinen, als die dicken thönernen Wände die Wärme annehmen können, und dem Anschein nach diese Wärmemittheilung noch langsamer

erfolgen muss, wenn einmal die innere Fläche dieser Wände einen hohen Wärmegrad erreicht hat, wo dann die Temperaturdifferenz zwischen ihnen und den glühenden daran vorbeistreichenden Gasen viel geringer wird. Die der Preisaufgabe beigegebene Erläuterung scheint selbst hierauf hinzudeuten, wenn sie den glasirten Kacheln vorwirft, die Wärme nicht schnell genug dem zu heitzenden Raum mitzutheilen. Allein jene stetige Feuerung erfordert eine sehr sorgfältige, beschwerliche und fortdauernde Aufsicht, besonders wo man sie Dienstboten überlassen muss, wenn die Temperatur in den zu heizzenden Räumen nicht auf das fühlbarste und nachtheiligste abwechseln soll; durch das lang dauernde Feuern muss so viel glühendes Gas entweichen, während bei starker periodischer Feuerung der Prozess der Wärmeabsorption durch den kalten Ofen in viel kürzerer Zeit erfolgt, wodurch der oben erwähnte Nachtheil der dicken Wände kompensirt wird. Die eisernen Oefen verbreiten so leicht einen üblen und ungesunden Geruch, wahrscheinlich entweder durch Verkohlung der darauf liegenden Staubtheilchen, oder durch Oxydation des Eisens; die Erfahrung hat mich selbst so sehr von den Annehmlichkeiten dieser periodischen Feuerung bei dicken Wänden des Ofens, und von der Gleichförmigkeit in der dadurch erzeugten Temperatur des zu heitzenden Raums überzeugt, dass ich der periodischen Heitzung bei dicken Wänden unbedingt überall da den Vorzug gebe, wo die stetige nicht durch besondere Umstände geboten ist. Die Richtigkeit dieser Behauptung beweist sich auch schon durch die gleichförmige Temperatur, die man oft bei Oefen von Ziegeln in grossen Wirthsstuben in den Dörfern, in Stuben, die an Backöfen liegen u. s. w. die ganze Nacht hindurch findet, wenn auch nicht gefeuert wird.

Endlich muss noch berücksichtigt werden, dass man, wie oben erörtert worden, auch bei der periodischen Feuerung durch Vergrösserung der Masse des Ofens und Verlängerung oder Vermehrung der Züge in demselben die Absorption der Wärme durch den Ofen so weit treiben kann, als es die Nothwendigkeit, noch hinreichenden Zug im Ofen zu behalten, gestattet, und dass dadurch die Vortheile der raschern Wärmemittheilung bei den eisernen Oefen jedenfalls kompensirt wer-

den können. Sind die Ofenkacheln glasirt, so wird diess weiter keinen Unterschied machen, als dass der Ofen seine Wärme dem Zimmer desto langsamer und gleichförmiger abgiebt, aber auch desto länger warm bleibt, wobei nur dafür zu sorgen ist, dass die Wärme nicht nach Aussen entweiche, wovon wir noch weiter unten sprechen werden. Ich selbst habe die Erfahrung gemacht, dass mit Mauersteinen auf der hohen Kante ausgefütterte Kachelöfen mit mehreren Zügen zwar gewöhnlich auswendig erst warm werden, wenn das Feuer bereits ausgebrannt ist, dagegen aber auch an ziemlich kalten Tagen noch nach 12 Stunden eine solche Temperatur zeigen, dass man sich daran wärmen kann. Als sie angelegt wurden, wendete man mehrfach gegen sie ein, dass sie sich sehr schwer würden heitzen lassen, was in dem eben angegebenen Sinne allerdings richtig ist; aber es darf in der Regel auch nur einmal des Tags in ihnen Feuer gemacht werden, während ich Oefen kenne, wo diess an einem Tage fünfmal nothwendig war. Bei jenen bleibt die Temperatur äusserst gleichförmig und angenehm, und wird nie so schwül und erstickend, wie es meist bei andern Heitzungen, namentlich bei eisernen Oefen, der Fall ist. Die am Rhein gebräuchlichen sogenannten Neuwieder Oefen von Ziegeln haben aus denselben Ursachen ähnliche Vorzüge. Die Feilnerschen Oefen gewähren, wenn der thönerne Theil des Ofens dick genug ausgeklebt ist, allerdings die Vortheile beider Heitzungen, nur ist der eiserne Kasten für den allgemeinen Gebrauch, besonders in den Wohnungen der niedern Klassen, zu kostspielig und in Wohnstuben, die den ganzen Winter geheitzt werden, entbehrlich, indem bei dicken Wänden des Ofens die Stube noch immer selbst des Morgens eine gemässigte Temperatur behält. Allenfalls werden ein Paar nicht ausgeklebte Kacheln ähnliche Dienste leisten. Ausserdem findet immer zwischen Eisen und Thon eine ungleiche Ausdehnung Statt, wovon Risse die Folge sind, weshalb auch alle Röhren von Metall und dergl. im Innern der Oefen zu verwerfen sind, da sie doch nichts Wesentliches helfen. Die mit etwas zu viel Wortschwall empfohlenen Mainzer Oefen beruhen ebenfalls auf dem Prinzip der Wärmesammlung in dem Ofen; dieses Prinzip ist darin aber noch nicht in seiner ganzen Ausdehnung anerkannt

und angewendet. Dessenungeachtet müssen diese Oefen allerdings in allen den Wohnzimmern Beifall finden, die früher durch eiserne Oefen, oder Kachelöfen mit ganz dünnen Wänden und ohne Züge, geheitzt wurden. Die eiserne Platte in den Mainzer Oefen ersetzt theilweise den eisernen Kasten der Feilnerschen Oefen behufs anfänglicher schneller Erwärmung.

Die Oefen mit eisernen oder dünnen thönernen Wänden werden hiernach nur in solchen Räumen anzuwenden sein, wo es auf eine rasche Erwärmung für kurze Zeit ankommt, wie in Tanzsälen, Schulstuben, Gaststuben u. s. w. In der letztern ist meistens eine sehr schnelle Abkühlung in der Nacht auch nicht wünschenswerth und daher Wände von mittlerer Dicke anzuwenden. Für Wohnstuben dagegen verdienen jedenfalls Oefen mit Wänden wie die neuen Mainzer, oder von Kacheln mit 3 Zoll dicken Mauersteinen ausgekleidet, oder blos von Mauersteinen, wie die Neuwieder, selbst auf die breite Seite aufgeführt (also etwa 5 Zoll dick) den Vorzug. Es wird hier der Ort sein, eine herrschende, irrthümliche Ansicht näher zu beleuchten und dadurch den Nutzen dicker Wände desto anschaulicher zu machen. Man nimmt gewöhnlich an, dass die dauernde Erwärmung des Ofens, und dadurch auch des Zimmers, vorzugsweise durch die im Ofen eingeschlossene Masse erhitzter Luft oder Gase erlangt werde. Namentlich ist es bei den russischen Oefen Zweck, eine so grosse Masse erhitzter Luft, als möglich, in dem Ofen einzuschliessen, und darum erfolgt meistens auch, wie bereits oben erwähnt, das frühe Schliessen der Klappe und Ofenthür. Es ist aber leicht einzusehen, dass diese im Ofen enthaltnen Gase oder Luft viel zu wenig specifische Wärme enthalten, um längere Zeit zur Erwärmung des zu heitzenden Raums etwas davon abzugeben, und dass diese letztere Erwärmung bei weitem mehr durch die aus der erwärmten festen Ofenmasse ausströmende Wärme bewirkt wird.

Wenn die specifische Wärme des Wassers = 1 ist, so ist die specifische Wärme der Luft = 0,26, die specifische Wärme des Eisens = 0,11 und die specifische Wärme des gebrannten Thons, obgleich mir keine Versuche darüber bekannt sind, der Analogie mit ähnlichen Körpern nach, womit Versuche angestellt worden sind (als Glas, Schwefel, vergl.

Kastner's Grundzüge der Physik und Chemie S. 353.), etwa zu 0,20 anzuehmen. Diese Zahlen gelten für gleiche Gewichtsmengen, Wasser, Luft, Eisen oder gebrannten Thon. Da nun das specifische Gewicht dieser vier Materien sich wie 1 : 0,00123 : 8,1 : 2,0 verhält, so ergiebt sich, dass bei gleichem Volum die Wärmecapacität dieser vier Materien sich verhält wie 1 : 0,000318 : 0,891 : 0,40 oder für Luft, Eisen und Thon = 1 : 3000 : 1333. Ein blos mit erwärmter Luft gefüllter hohler Ofen würde daher bei gleicher Erwärmung (die allerdings bei gleichen verbrauchten Mengen Brennmaterial für Luft und Thon sehr verschieden sein wird) dem Zimmer nur etwa $\frac{1}{3000}$ so viel Wärme mittheilen können, als ein anderer mit sehr dicken Thonwänden, bei dem die Züge nur einen kleinen Theil des Ganzen bilden.

Es ergeben sich hieraus zwei wichtige Wahrheiten:

a) dass es bei dicken Ofenwänden gar nicht so sehr auf die Entweichung der im Ofenraum enthaltenen warmen Luft oder Gase ankommt, und dadurch eben kein grosser Wärmeverlust entsteht, wenn nur nicht durch den Ofen ein fortdauernder Luftstrom Statt findet, der sich an der heissen Masse desselben erwärmt und so in den Schornstein tritt, und

b) dass die Masse des Ofens bei periodischer Feuerung und beabsichtigter dauernder Erwärmung des zu heitzenden Raums (wie in Wohnstuben) eigentlich nie zu gross angenommen werden kann, wenn nur dafür gesorgt ist, dass sich die heissen Gase hinlänglich abkühlen, ehe sie in den Schornstein treten, indem die in einer so grossen Ofenmasse aufgenommene Wärme gar nicht für den zu heitzenden Raum verloren geht, während bei zu geringer Ofenmasse die Gase leicht mit zu viel Wärme aus dem Ofen in den Schornstein treten, die dann verloren ist.

Die Vergrösserung der Ofenmasse kann aber nicht blos durch unförmliche Ausdehnung des ganzen Umfangs, wie bei den russischen Oefen, sondern auch dadurch erreicht werden, dass man den Zügen im Innern den kleinsten Durchschnitt giebt, der für sie erforderlich ist, und das Uebrige von fester Masse bildet. Da ein Schornstein von 36 Quadratzoll Durchschnitt den Rauch von 3 Schornsteinen recht gut aufzunehmen

vermag, so ist ein Querschnitt der Züge von 16 bis 20 Quadratzoll gewiss genügend, um so mehr, da die Oeffnung des atmosphärischen Zuflusses bei gewöhnlichen Stubenöfen in der Regel noch viel kleiner ist. Die Scheidewände zwischen zwei Zügen brauchen ebenfalls nicht so dünn zu sein, indem, aus den oben entwickelten Gründen, die von ihnen aufgenommene Wärme keineswegs für die Heitzung des Zimmers verloren geht, vielmehr der Ofen um so länger warm bleibt. Nimmt man hiernach die äussern Wände zu 5 bis 6 Zoll Dicke, die Züge zu 4 Zoll Breite, die Zwischenwand zwischen denselben zu 4 Zoll an, so können bei einer Dicke des Ofens von 22 bis 24 Zoll immer noch zwei Züge neben einander angebracht werden. Die Vorzüge und Nachtheile der Heitzung von Innen sind bekannt, weshalb ich sie übergehe. Ueber die Beseitigung der durch das Heitzen von Innen dem Menschenleben drohenden Gefahr, werde ich mich noch näher unten auslassen, und will hier nur bemerken, dass es für den eigentlichen Heitz- oder Feuerungsraum im Ofen zweckmässig sein wird, ihn lieber zu klein als zu gross zu machen, um sowohl an Ofenmasse zu gewinnen, als auch den Dienstboten das Einlegen von zu viel Holz unmöglich zu machen.

Eine zweite zu beantwortende wichtige Frage betrifft die Richtung der Züge, ob sie nämlich senkrecht abwechselnd steigend und fallend, oder horizontal und blos steigend angelegt werden sollen. Die erstern sind namentlich bei den russischen Oefen im Gebrauch; ich gebe indessen den letztern, den horizontalen blos steigenden, unbedingt den Vorzug, denn es wird 1) die Wärme der erhitzten Gase viel rascher absorbirt, wenn sie längs den horizontalen Zwischendecken hinstreichen, als bei der Bewegung längs vertikaler Wände, weil im erstern Fall die heissesten Lufttheilchen sich an die untere Fläche der horizontalen Zwischendecken andrängen, während bei den senkrechten Zügen die heissesten Lufttheilchen in der Mitte bleiben, und die an den Wänden abgekühlten längs derselben fortstreichen; 2) concentriren sich bei senkrechten Zügen die heissesten Lufttheilchen in den obern Theilen des Ofens, und dieser wird dort zuerst heiss, woraus die zwei wesentlichen Nachtheile entspringen, dass erstens in der Regel solche Oefen oben aus einander gehen und zweitens, dass die

obern Luftschichten im Zimmer mehr erwärmt werden, als die untern, während man doch, aus leicht einzusehenden Gründen, bei der Stubenheitzung suchen muss, vorzugsweise die untern Luftschichten zu erwärmen; mag auch immerhin die strahlende Wärme des obern Theils des Ofens eben so viel zur Erwärmung der untern Luftschichten beitragen, als die strahlende Wärme des untern Theils. Bei den horizontalen Zügen dagegen werden die untern Theile des Ofens am ersten und am meisten erwärmt. Fehlte es nicht an Raum, so wäre es daher sogar vortheilhaft, die gewöhnlichen Oefen viel grösser in der Grundfläche und viel niedriger zu machen; 3) geben die senkrechten Züge beim Anfang der Feuerung leicht zum Rauchen Veranlassung, weil die entwickelten Gase abwechselnd steigen und fallen müssen, während bei blos horizontalen und so allmälig steigenden Zügen der Zug des Ofens viel leichter in Gang kommt. Die Konstruktion der Oefen mit horizontalen Zügen ist nicht schwieriger, als mit vertikalen, wenn man den Durchschnitt derselben so klein annimmt, dass sie, ohne Hülfe eiserner Schienen, von Ziegeln aufgeführt werden können.

Alle übrigen Vorrichtungen mit Röhren zur Luftzirkulation können nach Vorstehendem die Erwärmung der Stube nicht vermehren, denn die Luftzirkulation findet dessenungeachtet von selbst in dem zu heitzenden Raum und an den Wänden des Ofens Statt, sie sind daher zu verwerfen, da ihre Anlage Geld und Mühe kostet, um so mehr, da sie, wenn sie von Metall sind, durch die ungleiche Ausdehnung gegen den Thon, nur die frühere Zerstörung des Ofens herbeiführen. Es wird bei dieser Gelegenheit erlaubt sein, hier die Bemerkung in Bezug auf die in neuerer Zeit vielfach vorgeschlagne und angewendete Heitzung mit erwärmter Luft zu machen, dass nach Vorstehendem dieselbe in keinem Fall eine bessere Wärmebenutzung gewähren kann, als zweckmässig konstruirte Stubenöfen, im Gegentheil durch die langen Leitröhren jedenfalls viel Wärme für die zu heitzenden Räume verloren gehen muss, und dass diese Heitzungsart daher, bei den vielen Schwierigkeiten ihrer Anlage, für gewöhnliche Wohnungen, wenigstens für jetzt bei der bestehenden Bauart der Häuser, nicht besondere Vorzüge zu haben scheint. In wie weit sie zur Heitzung von öffentlichen Gebäuden, Kasernen, Tanzsälen

u. s. w. aus andern Rücksichten den Vorzug verdiene, ist ein Gegenstand, dessen Erörterung hier zu weit führen würde, und nicht hierher gehört.

Bei den vielen verschiedenen Ursachen, die bei der Heizzung eines Zimmers mitwirken, ist es höchst schwierig, durch Erfahrung und Versuche genau zu ermitteln, welche Heizzungsart und welche Einrichtung von Oefen vor andern den Vorzug verdiene, und deswegen muss man sehr misstrauisch gegen Lobpreisungen sein, die nach gemachten Erfahrungen, der und jener Heitzungsvorrichtung ertheilt werden. Welchen Unterschied macht nicht bei gleich grossem zu heitzendem Raum die grössere und geringere Höhe der Stuben, die Dicke und Beschaffenheit der Wände, die Bekleidung derselben, (ob mit oder ohne Tapeten), die freie oder geschützte Lage des Hauses, (ob nämlich die aus dem ganzen Gebäude ausströmende Wärme alsbald durch die Bewegung der Luft hinweggeführt wird, oder sich um das Gebäude ansammeln kann), die Beschaffenheit des Fussbodens (ob von Holz oder Stein, mit oder ohne Fussdecken, mit oder ohne Windelboden), der Grad der Erwärmung der Wände und der zunächst liegenden Zimmer; ferner der Verschluss der Thüren und Fenster (ob dieser doppelt oder einfach ist), das öftere oder seltnere Oeffnen der Thüre u. s. w. Alle diese Umstände werden in der Regel zu wenig berücksichtigt. Denn was kann die beste Heitzungsvorrichtung helfen, wenn das zu heitzende Zimmer, in Folge der Einwirkung der eben gedachten Ursachen, immer rasch sich abkühlt? Vergleichende Versuche zwischen zwei verschiedenen Heitzungsvorrichtungen lassen sich daher mit Sicherheit nur da anstellen, wo alle jene Umstände ganz gleich sind. Diess ist aber sehr schwierig zu bewirken, und höchstens in Kasernen, wo sich eine Menge Stuben unter ganz gleichen Verhältnissen befinden, auszuführen, da auch dergleichen Versuche, wegen möglicher Verschiedenheit der Witterung, gleichzeitig ausgeführt werden müssen. Versuche dagegen, die in verschieden gelegenen Stuben angestellt werden, sind nie zur Vergleichung zu benutzen.

Ich komme endlich zu der letzten, der Preisaufgabe zu Grunde liegenden, Bedingung einer guten Heitzungsvorrichtung, nämlich der Beseitigung jeglicher Gefahr für die Gesundheit

PAGE

WAY

ES

ovy

BOOK E

TIGH

BOUND

HTLY

und das Leben der Menschen. Im Allgemeinen ist es anerkannt, dass die Heitzung von Innen, wegen der dadurch bewirkten Luftzirkulation der Gesundheit zuträglicher sei. Eiserne Oefen sind der Gesundheit nachtheilig, durch das Glühen und Oxydiren des Eisens und die Verkohlung der vegetabilischen Staubtheilchen, eben so wie durch den raschen Wechsel der Temperatur; und aus dem letztern Grunde sind Oefen mit dünnen Kachelwänden ebenfalls zu verwerfen. Es würden also auch, in Hinsicht der Gesundheit, Oefen mit dikken Wänden von gebranntem Thon, von Innen zu heitzen, jedenfalls den Vorzug verdienen, wenn nicht die Gefahr des Erstickens bei unvorsichtigem Verschliessen der Ofenklappen übrig bliebe. Es ist nunmehr zu zeigen, wie diese Gefahr, der Preisaufgabe entsprechend, vollkommen beseitigt werden könne. Es scheint noch nicht recht ermittelt, welcher Bestandtheil der Kohlendämpfe eigentlich den tödtlichen Einfluss auf den menschlichen Körper ausübt; es kommt aber hierauf bei der vorliegenden Untersuchung auch gar nicht an, wenn nur der Kohlendampf überhaupt von dem Zimmer abgehalten wird. Die gewöhnlichen Klappen in den Ofenröhren haben bekanntlich den Zweck, die erhitzte Luft (gewöhnlich durch den Ausdruck Wärme bezeichnet) im Ofen abzusperren. Es ist aber oben gezeigt worden, dass diese erhitzte Luft an und für sich wenig zur Erwärmung der Stube beitragen kann, und es vielmehr auf die Wärme der festen Ofenmasse ankommt, ja bei den oben vorgeschlagenen ganz engen Zügen ist es ziemlich gleichgültig, ob die wenige darin enthaltene erhitzte Luft entweicht oder nicht, wenn nur keine Luftzirkulation Statt findet, wodurch fortdauernd kalte Luft den innern erwärmten Flächen des Ofens zugeführt wird, und nachdem sie erwärmt ist, in den Schornstein entweicht. Diese Sperrung des Luftzugs kann aber mit gänzlicher Hinweglassung der Klappe in der Ofenröhre erreicht werden, wenn man:

a) die Ofenthür so einrichtet, dass sie den Ofen möglichst luftdicht verschliesst;

b) wie in den russischen Oefen, den letzten Zug im Ofen nicht oben, sondern unten in den Schornstein, ohne alle Ofenklappe, wie es die Preisaufgabe vorschreibt, ausmünden lässt; denn bei dieser Einrich-

tung wird im schlimmsten Fall, wenn nämlich die Schliessung der Ofenthür ganz vergessen worden wäre, kein weiterer Nachtheil daraus erwachsen, als dass der Ofen etwas schneller abkühlt; ein Zurücktreten der schädlichen Gase (gemeinhin Kohlendampf genannt) ist aber gar nicht zu befürchten, da der Schornstein selbst jedenfalls heiss genug sein wird, um einen aufsteigenden Zug durch denselben zu bewirken, und zu verhindern, dass die Gase in die Stube treten.

Nach Vorstehendem würde bei den oben angenommenen horizontalen Zügen der letzte von oben nach unten gehen müssen, und unten in den Schornstein münden; dieser letzte Zug kann angemessen aus einer eisernen, am Ofen ausserhalb herabgehenden, gewöhnlichen Ofenröhre bestehen, um die abziehenden Gase vollends abzukühlen. Ist aber die Ofenthür völlig verschlossen, so muss die Bewegung der Gase im Ofen gänzlich aufhören, und es kann aus hydrostatischen oder pneumatischen Gründen nicht einmal abgekühlte Luft aus dem Schornstein in den Ofen dringen, durch ihre grössere Schwere die erhitzte Luft in demselben verdrängen und dadurch eine Luftbewegung und raschere Abkühlung des Ofens bewirken, wie es der Fall sein würde, wenn die Ofenmündung in den Schornstein oben angebracht wäre.

Bei grossen Oefen, mit sehr langen Zügen, könnte diese Lage der Ofenmündung zu Anfang des Feuerns vielleicht Veranlassung zum Rauchen geben, ehe die Luft im Schornstein genug erwärmt ist. Diesem Uebelstand kann man aber dadurch abhelfen, dass man entweder 1) ausser der untern Ofenmündung ohne Klappe eine zweite obere mit Klappe anbringt, welche letztere man nur zu Anfang des Feuerns öffnet, um das Feuer nur erst in Gang zu bringen, weil dann, nach der von uns empfohlenen Einrichtung mit blos horizontalen steigenden Zügen im Ofen, der Rauch blos zu steigen braucht und nirgends wieder nach unten zu gehen gezwungen ist. Diese obere Klappe kann offenbar der Gesundheit nicht nachtheilig werden, indem, wenn das Oeffnen dieser Klappe beim Beginn der Feuerung vergessen werden sollte, höchstens etwas Rauch in die Stube tritt. Oder, dass man 2) da, wo

die Ofenmündung in den Schornstein tritt, wie bei grossen Heitzungsanlagen mit erwärmter Luft, eine kleine Nebenfeuerung anbringt, die den Schornstein erwärmt, und die Luftzirkulation oder den Zug in Gang bringt. Unter allen Umständen ist aber ein recht guter und dichter Verschluss der Ofenthür sehr zu empfehlen.

Ich glaube nicht zu weit zu gehen, wenn ich behaupte, dass die vorstehend entwickelten Ansichten über die beste Einrichtung der Oefen eben so sehr mit den Lehrsätzen der Theorie, als mit der Erfahrung übereinstimmen, und die erhaltenen Resultate eben so befriedigend und der Preisaufgabe entsprechend, als einfach und praktisch anwendbar sind. Ob die Preisaufgabe dadurch gelöst sei, möge nun durch Sachkundige entschieden werden.

Zur bessern Uebersicht gebe ich noch ganz kurz die Resultate der vorstehenden Untersuchung.

A. *Zur Entwickelung der grösstmöglichen Wärme aus einem gegebenen Quantum Brennmaterial gehört vollständige Verbrennung.* Diese wird bedingt durch hinreichenden Zug im Ofen. Theoretische Berechnungen führen hierbei zu nichts. Enge russische Schornsteine sind bereits bewährt. Man sehe darauf, dass sich möglichst wenig Rauch entwickele, und wende recht trocknes Brennmaterial an. Das Heitzen von Innen veranlasst keinen Wärmeverlust. Das zu frühe Schliessen der Klappe hat keinen rechten Zweck.

B. *Um die erzeugte Wärme für den zu heitzenden Raum aufs Beste zu benutzen,* lasse man die erhitzten Gase so lange im Ofen zirkuliren, bis sie möglichst kalt in den Schornstein treten. In der Wirklichkeit stellen sich der Erreichung dieses Zweckes indessen mehrere Schwierigkeiten ent gegen. Oefen von weniger guten Wärmeleitern, mit dicken Wänden und periodischer Feuerung, in denen die Wärme erzeugt, gesammelt und dem zu heitzenden Raum nach und nach mitgetheilt wird, verdienen fast in allen Fällen den Vorzug vor Oefen aus guten Wärmeleitern mit dünnen Wänden und stetiger Feuerung. Es ist eine ganz irrige Ansicht, dass die im Ofen eingeschlossnen erwärmten Gase eine dauernde Erwärmung des Zimmers bewirken können. Sie besitzen dazu viel zu wenig specifische Wärme. Nur die feste Ofenmasse

thut diess. Daher verkleinere man den Durchschnitt der Züge so viel als möglich, und vermehre die Ofenmasse. Horizontale Züge verdienen vor senkrechten den Vorzug. Alle künstlichen Anlagen mit durchgehenden Röhren u. s. w. sind von keinem wesentlichen Nutzen und oft nachtheilig in technischer Hinsicht. Hauptbedingung zur guten Erwärmung eines Zimmers bleibt aber immer, dass man die Ursachen seiner schnellen Abkühlung möglichst beseitige.

C. *Gefahr für die Gesundheit und das Leben der Menschen* droht, neben den unbedeutendern Nachtheilen stark erhitzter eiserner Oefen, hauptsächlich nur durch das zu frühe Schliessen der Ofenklappe bei der Feuerung von Innen. Um diese Gefahr zu beseitigen

a) gebe man dem Ofen von Innen einen recht dichten Verschluss;

b) lasse den letzten Zug im Ofen von oben nach unten gehen (am besten mittelst einer eisernen Röhre) und hier in den Schornstein ohne Klappe ausmünden, und

c) bringe ein oberes zweites Rohr mit Klappe, oder eine Hülfsfeuerung an, um etwanigem Rauchen erforderlichen Falls abhelfen zu können.

Seit den zwei Jahren, dass vorstehende Abhandlung verfasst wurde, habe ich Gelegenheit gehabt, mehrere Oefen nach der angegebenen Konstruktion, nämlich

a) mit dicken (4 bis 5 Zoll starken, mit gewöhnlichen Backsteinen ausgefütterten) Wänden;

b) mit horizontalen engen (4 bis 5 Zoll hohen und etwa eben so breiten) Zügen;

c) doppelter Ausmündung in den Schornstein, von denen die obere mit einer Klappe versehene nur zur Aushülfe bestimmt ist, die untere gar keine Klappe hat;

d) mit möglichst gut schliessender Ofenthür

ausführen zu lassen, und sie haben meinen Erwartungen so vollkommen entsprochen, dass ich sie überall anzuwenden beschlossen habe, dass ich ferner von der Richtigkeit der in meiner vorstehenden Abhandlung aufgestellten theoretischen Sätze immer mehr überzeugt worden bin, und dass ich jetzt

nach zweijähriger praktischer Anwendung nichts daran zu ändern finde, sondern nur einige aus der Erfahrung entlehnte Bemerkungen hier beizufügen Veranlassung habe.

Diese Oefen gewähren dadurch besonders eine grosse Annehmlichkeit, dass die Temperatur der Stube, trotz dem täglich nur einmal Statt findenden Einheitzen, sich binnen 24 Stunden nur wenig ändert, und die Differenz während dieser Zeit nur bei grosser Kälte 2 bis 3 Grad beträgt. Diess macht diese Oefen für Wohn-, Schlaf- und Krankenstuben äusserst angenehm. Vier und zwanzig Stunden nach dem Einheitzen sind sie meist noch so warm, dass man eben nur die Hand daran halten kann. Beim Anfang dieser Feuerung ist es gut, die Klappe der obern Röhre zu öffnen, die jedoch, wenn das Feuer erst recht im Zuge ist, alsbald wieder geschlossen werden kann. Das Schliessen der Ofenthür ist demnächst an keine bestimmte Zeit gebunden. Ausserdem ist das Oeffnen der obern Klappe manchmal bei ungünstiger Witterung, und wenn der Ofen zu rauchen anfängt, nothwendig. In Stuben, die während des Tages nur mehrere Stunden erwärmt zu werden brauchen, sind Oefen mit etwas dünnern Wänden vielleicht vortheilhafter, indem die Wärme in der Stube während der übrigen Zeit entbehrlich ist. Ausserdem fängt ein solcher Ofen mit dicken Wänden immer erst einige Stunden nach der Feuerung an, die Stube merklich zu erwärmen. So habe ich in einem meiner Büreaux einen solchen Ofen schon immer Abends heitzen lassen müssen, weil er, des Morgens geheitzt, erst gegen Mittag der Stube die gehörige Wärme gab.

Bei einigen Oefen habe ich zu dem letzten fallenden Zug, wie oben in der Abhandlung schon angegeben, ein gewöhnliches Rohr von Eisenblech genommen, was ausserhalb zwischen Ofen und Wand heruntergeht, und unten in den Schornstein einmündet, während oben daneben das Reserverohr mit gewöhnlicher Klappe angebracht ist. Ein solches Rohr kostet zwar etwas mehr, gewährt aber den Vortheil, den erwärmten Gasen und Dämpfen noch zuletzt, ehe sie in den Schornstein treten, einen bedeutenden Theil ihrer Wärme zu entziehen. An einigen dieser Oefen zeigte sich, wenn schwach gefeuert wurde, der Uebelstand, dass der Holzessig, noch ehe er in den Schornstein trat, sich kondensirte und aus dem letzten

fallenden Zug herauslief. Bei den andern Oefen fand dieser Uebelstand nicht Statt, der sich übrigens auch bei andern gewöhnlichen Oefen, namentlich eisernen, zeigt. Es scheint daraus hervorzugehen, dass die Züge im Ofen nicht so lang gemacht werden dürfen, dass die Dämpfe zu sehr sich abkühlen, und niederschlagen, ehe sie den Schornstein erreichen. Ob übrigens nach ein Paar Jahren ein Verstopfen der engen Züge durch Russ Statt finde, darüber habe ich noch keine Erfahrung. Es scheint mir indessen nicht wahrscheinlich, eben so wie in den engen Schornsteinröhren der Ansatz von Russ nur unbedeutend ist.

Da die Wände eines solchen Ofens bedeutend dicker sind, als die eines gewöhnlichen, so dauert es auch längere Zeit, ehe er ganz austrocknet. Man muss sich daher nicht abschrecken lassen, wenn er in den ersten Wochen nicht ganz gut ziehen will, oder wohl gar etwas raucht. Die dicken Wände gewähren dagegen den Vortheil, dass der ganze Bau des Ofens viel solider ist, und er durch ungeschickte Dienstboten und andere Ursachen nicht so leicht beschädigt und reparaturbedürftig werden kann. Ein solcher Ofen verursacht keine weiteren Mehrkosten gegen einen gewöhnlichen, als den Betrag für etwa 200 Mauersteine, für die untere Röhre ohne Klappe (da die obere ganz der gewöhnlichen Röhre gleich kommt) und, wenn man will, für ein fallendes Rohr von Eisenblech, wie oben beschrieben.

Bestimmte Versuche über den Holzverbrauch habe ich nicht angestellt, weil aus den in der vorstehenden Abhandlung angegebnen Gründen es so schwierig ist, vergleichende Versuche zwischen zwei Feuerungen mit Zuverlässigkeit anzustellen. Namentlich würde auch hier das Resultat darum weniger günstig ausgefallen sein, da das Gebäude, worin diese Oefen stehen, ganz frei und isolirt liegt, und mithin jedenfalls mehr Brennmaterial bedarf, als eine in der Stadt zwischen andern Häusern geschützt liegende Wohnung. Nur so viel will ich bemerken, dass die Holzkonsumtion verhältnissmässig keinenfalls grösser ist, als sie Herr Feilner*) für ein Haus von 55 bis 56 Sparöfen nach seiner Methode (einschl. Heerdfeue-

*) Vergleiche das nachstehende Gutachten desselben. (D. Red.)

rungen) angiebt, wo sie in einem Jahr 33 Haufen = 134 Klaftern (wahrscheinlich hartes Holz) betrug.

Ich wünsche nun sehr, dass auch anderwärts mit dergleichen Oefen Versuche angestellt und die Gefahr des Todes durch Asphyxie dadurch mit der Zeit gänzlich beseitigt werden möge. Dass der Mangel einer Klappe an der untern Ausmündung in den Schornstein keinen Wärmeverlust verursache, ergiebt sich aus den desfalls angestellten Versuchen des Herrn Feilner (vergl. Verhandlungen des Gewerbvereins 1833, 6. Heft, wo auch ein Ofenthürverschluss mit Sand beschrieben ist. Vergl. ferner darüber den Aufsatz des Herrn Majors Blesson, in demselben Jahrgang der Verhandlungen, 4. Lieferung und Erdmann's Journal Bd. 18. p. 281.).

I. Gutachten des Herrn Blesson.

Es würde um so unangemessener sein, wollte ich mich im Allgemeinen über die Ansichten des Herrn Hauptmann von Prittwitz äussern, als er am Schluss, als Hauptresultat, ganz und gar die Vorschläge macht, welche ich selbst, als der Lösung der Frage am nächsten kommend, betrachtete, und über welche ich daher eine Reihe von Versuchen angestellt habe*). Ich will mich daher hier nur darauf beschränken, die Punkte herauszuheben, worin ich mit dem Herrn Verfasser nicht einverstanden bin.

Zuerst muss ich bemerken, dass ich die Preisfrage für keineswegs unausführbar halte. Die Schwierigkeiten räume ich ein, Widersprüche scheinen mir aber nicht darin zu liegen und daher glaube ich wohl, dass der Preis zu gewinnen ist. Eben so wenig kann ich der Ansicht des Herrn von Prittwitz beitreten, dass Erfahrungen hierüber gar nichts festsellen können. Mir scheint im Gegentheil hierbei nur die Erfahrung eine gültige Stimme zu haben, und die schönsten Berechnungen ganz ohne Werth zu sein, eben weil wiederum die Erfahrung gezeigt hat, dass, wenn nur erst die Thatsache feststeht, die Theorie sich dem anzuschmiegen weiss, und umgekehrt jene eigensinnig genug ist, trotz der schönsten und

*) Siehe Verhandlungen von 1833. Seite 198. (D. Red.)

wahrscheinlichsten Berechnungen, oft ein ganz anderes Resultat zu geben wie diese. Ich lege daher gerade den Accent auf *Versuche und Erfahrungen*, wenn ich gleich die Schwierigkeiten mit Herrn von Prittwitz nicht verkenne, und mache darauf aufmerksam, dass der Herr Verfasser den Hauptgegenstand des Versuchs ganz unberücksichtigt lässt, nämlich Erfahrungen in ein und demselben Raum zu machen, wo sich alle Umstände gleich sind, und nur die Konstruktion des Ofens verschieden ist. Hierüber bin ich selbst im Besitz der besten Notizen, da ich genau die Heitzungsfähigkeit der zu den Versuchen angewendeten Räume mit gewöhnlichen und mit russischen Oefen kenne, und mithin mit aller Gewissheit behaupten kann, dass der Vorzug der russischen Oefen gegen die gewöhnlichen, hinsichtlich der erzielten Wärme, mit Rücksicht auf das verwendete Brennmaterial, durchaus erwiesen ist.

Zuerst wird bezweifelt, dass die Verengung der Ausströmungsöffnung beim Feilnerschen Heitzkasten zur vollständigen Verbrennung beitrage. Der Beweis ist vollständig durch die Erfahrung geführt, da dieselbe zeigt, dass bei allen Heizzungen eine Verengung der Züge, da wo Biegungen der Flamme Statt finden, eine merkliche Erhöhung der Temperatur an diesen Stellen, zugleich aber auch einen geringern Rauchabsatz veranlassen, nur muss die Verengung nicht übermässig sein. Was der Herr Verfasser über den Vortheil eines trocknen Feuerungsmaterials sagt, wird theilweise dadurch erwiesen, dass Papier eine sehr schöne und starke Erwärmung giebt, so dass ich ungefähr, wiederum der Erfahrung nach, 20 Pfund Papier 30 Pfund Holz gleich stellen möchte, und zwar in einem Ofen und einem Raum, mithin unter gleichen Umständen. Feuchtigkeit ist aber, bis zu einem gewissen Grad, nicht nachtheilig, wenn sie nämlich nicht mehr beträgt, als das Feuerungsmaterial zu zersetzen vermag; dann vermehrt die Flamme des brennenden zersetzten Wassers die Erwärmung. Daher der sichere Nachtheil des Spritzens in den brennenden Raum, wenn dieses nicht so stark ist, dass es Erlöschen verursacht, was selten der Fall ist. Beim Schmieden hat allerdings das Benetzen der Kohlen einen andern Zweck, nämlich die strahlende Wärme nach Innen zu weisen und somit durch ein künstliches Gewölbe die Erwärmung des eingeschobenen

Eisens zu beschleunigen; zugleich werden dadurch Kohlen erspart.

Der Herr Verfasser ist der Meinung, dass durch die Heitzung von Innen und das Aufsaugen der schon erwärmten Luft keine Hitze verloren gehe; dem ist nicht also. Die Vortheile sind in anderer Hinsicht überwiegend, aber Wärmeverlust ist nicht zu verkennen; denn so lange der Ofen stark zieht, ist eine Erwärmung der Stubenluft kaum wahrzunehmen, sie zeigt sich erst, wenn jener geschlossen ist, mithin wird mit der Luft die Wärme aufgesaugt. Das ununterbrochene Eindringen der kalten Luft spricht auch evident dafür. Gegen die Behauptung, dass das Schliessen des Ofens, wenn noch Gluth in demselben ist, nicht hilft, spricht die Erfahrung. Der Herr Verfasser möge nur bei jedem Stubenofen das Thermometer beobachten. Allerdings verlöschen die Kohlen, allein die Wärme, welche ihr Glühen veranlasst, theilt sich den Wänden des Ofens mit, und ist daher der Stube zum Vortheil. Ist nun jede Luftzirkulation im Innern abgeschnitten, so ist die Erwärmung nicht zu leugnen. Nicht die Masse der im Ofen enthaltnen Luft allein kommt der Stube zu Gute, sondern, wenn der Ofen nach russischer Art mit Regalen (Auszügen) versehen wird, stellt sich eine Zirkulation durch den Ofen her, die eine schnelle Erwärmung bewirkt.

Der Herr Verfasser will zwei Oefen über einander haben, zuerst den Rauch des untern in den Schornstein leiten und, wenn der Zug hergestellt ist, denselben durch den obern gehen lassen. Diess wird nothwendig ein sehr starkes Rauchen des untern zur Folge haben. Soll ein oberer Ofen angebracht werden, um die nicht absorbirte Hitze zu benutzen, was unter Umständen räthlich ist, so wird der Rauch gleich nach oben geführt werden müssen, und stellt sich der Zug nicht sogleich her, eine Erwärmung an der Ausführungsöffnung in den Schornstein allein zum Ziel führen. Der Vorschlag, um eine schnelle Erwärmung zu bewirken, Kacheln ungefüttert zu lassen, ist unpraktisch, denn dadurch wird nur ihr schnelles Zerspringen, ohne den mindesten eigentlichen Nutzen, veranlasst. Viele Reparaturen sind die Folge davon, und das Sezzen einer neuen Kachel veranlasst, durch die abkühlende Wirkung der letztern auf den Zug der heissen Gase, meistens

Rauch. Auch diess hat die Erfahrung an die Hand gegeben. Der Herr Verfasser setzt voraus, der Russe setze auf die Masse der im Ofen eingeschlossnen Luft einen Werth, dem ist nicht so; es ist die Luftzirkulation, die er bezweckt und die sicher durch die Heitzthür und die Ausströmungsöffnung bei geschlossner Gusche eintritt. Daher wird bei dieser Benutzung des Ofens die Heitzthür wieder geöffnet. Die Berechnung des russischen Ofens beruht nur auf der Masse der erwärmten schlechtleitenden Materien, mithin ganz in dem Sinne, den der Herr Verfasser selbst als Resultat ermittelt. Dass der russische Ofen eine unförmliche Masse sein müsse, ist durchaus nur Vorurtheil, er wird dem zu erwärmenden Raum angemessen gebaut, und jeder Ofen kann, ohne Veränderung seiner Grösse, dahin abgeändert werden.

Nur wenn drei Oefen über einander stockwerkweise münden, können sie, ohne zu rauchen, an einer 6 Zoll Seite habenden Röhre stehen. So gross machen die Russen ihre Röhren für jeden Ofen, und lassen nie mehrere in einen Schornstein gehen. 20 Quadratzoll Durchschnitt für den Zug ist wohl als Minimum anzusehen, und nur in den Biegungen anwendbar, wo das Gas sich komprimirt. Sind die langen Zuglinien nicht mindestens 25 bis 30 Quadratzoll, so ist der Zug nicht sicher. Uebrigens ist allerdings die Einströmungsöffnung nicht so gross, der Herr Verfasser übersieht aber hier, dass diese mit dem Durchschnitt des Zugs in ganz anderm Verhältniss stehen muss; in dem einen strömt die Luft kalt ein, in dem andern sind die Gasarten fast zur Glühhitze gebracht. Daher ist auch immer der Durchschnitt der Oeffnungen zwischen den Rosten kleiner, als der Durchschnitt der Esse, wenn der Zug gut sein soll.

Der Herr Verfasser giebt den horizontalen Zügen den Vorzug, weil die Flamme mehr Wärme an die Decke abseczen wird, unter welcher sie hinstreicht, als an die vertikale Wand, von der die wärmsten Gastheile abbleiben. Auch hier spricht die Erfahrung anders. Ein Ofen mit horizontalen Zügen wird oben am wärmsten, wo, der Theorie nach, die kältesten Züge sein müssen, weil auch die unten abgesetzte Wärme nach den obersten Theilen des Ofens steigt. Das Brechen der Flamme gegen eine Wand ist Hauptsache und bewirkt an

dieser Stelle das meiste Absetzen von Wärme; zu kurze Züge, wie sie bei den horizontalen Zügen immer Statt finden, lassen daher die meiste Hitze gehen. Anders würde es sich allerdings verhalten mit Oefen, die ihre Hauptdimension horizontal hätten, wie bei Treibhäusern; auch da ziehen aber die Russen ihre hohen Oefen mit vertikalen Zügen aus Erfahrung vor, weil die Hitze dabei sich besser verbreitet und länger hält. Die Hauptsache scheint in der Zirkulation der Stubenluft zu liegen; der Ofen, der die ruhigste Zirkulation bewirkt, wird auch die gleichförmigste Erwärmung aller Theile der Stube zur Folge haben. Bei einem unten glühenden Ofen kann die Luftschicht am Fussboden ruhig sein, davon wird sich der Herr Verfasser bei eisernen Oefen überzeugen können. Der russische Ofen ist, wie alle thönerne, oben am wärmsten, durch die langsame und ruhige Zirkulation erwärmt er aber auch die tiefste Schicht der Stube. Theoretisch scheint es allerdings richtig, dass der Ofen mit horizontalen Zügen besser ziehen müsse, aber die Erfahrung zeigt es anders, kein Ofen zieht so stark, wie der russische mit vertikalen Zügen, wenn er gut und nach gehörigen Verhältnissen gebaut wird; er ist in dieser Hinsicht mit dem Windofen zu vergleichen. Ein Hauptnachtheil der horizontalen Züge, oder Decken, ist der, dass sie bald mürbe werden und zusammenstürzen, wenigstens viel schneller als die russischen vertikalen; auch sammelt sich Asche schneller in denselben und bewirkt ein Verstopfen, welches schwer zu beseitigen ist, und starkes Rauchen zur Folge hat. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur einen solchen Ofen aus einander zu nehmen, in welchem man einige Jahre lang mit Torf geheitzt hat.

Für die Luftheitzung scheint der Herr Verfasser zu sehr eingenommen, sie wird sich immer nur für solche Räume eignen, welche nicht Wohnräume im engern Sinne sind. Alle kleinern Bequemlichkeiten, welche der Ofen dem Bewohner gewährt, fallen dabei von selbst weg, daher konnte sie nur mit völliger Unberücksichtigung der Bedürfnisse des Soldaten, für Kasernen in Antrag gebracht, geschweige denn ausgeführt werden. Wer z. B. kommt öfters als dieser in den Fall, ein nassgewordenes Kleidungsstück u. s. w. trocknen zu müssen? diess ist bei der Luftheitzung nicht möglich, wenigstens nicht

so leicht und bequem, wie beim Ofen; hundert andere ähnliche Kleinigkeiten nicht zu erwähnen.

Zur Absperrung der Wärme will der Herr Verfasser seine horizontalen Züge in einen vertikalen äussern enden lassen, aber aus Besorgniss, dass der Zug des Ofens nicht stark genug, namentlich im Anfang sein werde, fügt er einen Zug hinzu, der unmittelbar in den Schornstein führt und mit einer Klappe geschlossen wird. Dadurch hebt er die ganze Wirkung seines vertikalen Zugs auf, denn das Metall, als guter Leiter, wird, auch nach dem Verschluss der Klappe, die Hitze des Ofens ununterbrochen dem Schornstein zuführen und mithin alle Nachtheile in Hinsicht der Abkühlung hervorbringen, welche wir unserm gewöhnlichen Klappenofen zuschreiben müssen. Uebrigens ist diese Besorgniss ungegründet, es wird der Ofen auch mit dem letzten äussern vertikalen Zug ziehen, ohne eine Hülfsfeuerung und ohne Künsteleien, wenn der Bau nur übrigens richtig ausgeführt wurde. Nur dürfte zu empfehlen sein, den letzten Zug etwas breiter zu halten, als die horizontalen, um kein Stossen der Flamme zu bewirken, die sonst im Innern sehr viel Russ absetzen wird.

Der Herr Verfasser lässt uns endlich über zwei Punkte im Dunkeln, deren Auseinandersetzung wohl wünschenswerth sein würde, nämlich:

1) Ob der vertikale Zug bei Oefen durch zwei Etagen aus dem obern bis zum untern herabgeführt werden soll, oder ob er bei einfachen Oefen diese Vorrichtung schon als hinreichend erkennt, um die meiste frei gewordene Wärme den Wänden des Ofens anzueignen. Im letztern Fall müssen wir es bezweifeln, da bei horizontalen Zügen, der Erfahrung nach, wenn der Ofen von gewöhnlichen Dimensionen ist und gut zieht, die Flamme bis in die Schlotte hineinlecken, und die vertikale Röhre zum Glühen bringen wird.

2) Will derselbe einen hermetischen Verschluss der Heitzöffnung haben, giebt aber durchaus nicht an, wie diess zu bewirken; diess scheint um so mehr ein Hauptmangel, als gerade diese Forderung am schwierigsten zu erfüllen ist. Eine Reihe von Versuchen hat mich dem Ziel nahe gebracht, aber erreicht ist es noch nicht, sofern man nämlich auf etwas

Praktischem und allgemein Anwendbarem besteht, was doch hier eine Hauptsache sein dürfte.

2) *Gutachten der Abtheilung für Manufakturen und Handel.*

Berichterstatter Herr Feilner.

Die Aufstellung der Preisaufgabe des Herrn Dr. Vogel, in sofern sie die Konstruktion eines Sparofens betrifft, kann ich für nicht mehr so nöthig halten, als es derselbe erachtet, da bei dem Bau eines Sparofens im Allgemeinen Alles genug bekannt ist. Das Wesentliche eines solchen Ofens besteht darin, dass man eine solche Konstruktion wählt, vermöge welcher dem aus dem Brennmaterial entwickelten Wärmestoff, während die Flamme und der Rauch die Kanäle durchläuft, so viel Wandfläche als möglich dargeboten werde, welche die Eigenschaft haben muss, die Wärme anzuziehen, und derselben als Ansammlungsort zu dienen. Jemehr dieser nun Wände dargeboten werden, desto mehr wird der Ofen ein Sparofen sein, wobei es nicht darauf ankommt, ob die Züge oder Kanäle, welche die Röhre zum Durchgang des Feuers und Rauches bilden, horizontal oder perpendikulär gemacht werden, weshalb man auch den russischen Ofen mit seinen 3, 5 oder 7 perpendikulären Zügen umlegen kann, so dass sie horizontal zu liegen kommen, und er wird heitzen und ziehen. Ganz anders verhält es sich mit dem Zug des Schornsteins, da dieser oftmals von der Lage, von der Höhe und vielen andern Umständen, die darauf nachtheilig einwirken können, abhängig ist. Daher kommt es wohl, dass, nachdem man vor dem Bau alles genau geprüft und zweckmässig gefunden hat, dennoch nicht hinlänglicher Zug vorhanden ist, und die Ursach davon nachher aufgesucht werden muss.

Ein Jeder kann nun wohl dergleichen Sparöfen setzen, da hierbei gar nichts Künstliches ist, oder vieles Nachdenken und Kenntniss erfordern wird. Allein wollen die Hausbesitzer es auch so haben, besonders wenn der Eigenthümer seinen Miethern den Ofen setzen lassen soll? Er nimmt zwar den Vorschlag an, dass man ihn mit mehr Zügen mache, aber er will von den Kosten einer Schornsteinklappe, von 300 Dachsteinen, 100 Mauersteinen, und einem etwas höhern Lohn für das Setzen nichts

wissen, sondern verlangt den Ofen wieder nach der alten Einrichtung zu setzen, um die Kosten zu vermeiden. Aber dennoch beklagt sich derselbe, dass man noch nicht so weit gekommen sei, mit weniger Brennmaterial die Heitzung des Zimmers zu bewirken, wenn gleich er die erste Ausgabe nicht machen will. Aber selbst auch angenommen, es wären alle Oefen schon als holzersparende Oefen gebaut, so dass zur Zeit Alles geleistet und erreicht würde, so bin ich doch fest überzeugt, dass der grössere Theil der Besitzer von Oefen dennoch über den grossen Holzverbrauch zum Heitzen ihrer Zimmer immer noch klagen wird.

Eben so giebt es Viele, die nicht glauben, dass durch eine andere Einrichtung des Ofens eine Ersparung an Holz bewirkt werden kann, was wohl daher kommen mag, dass sie sich nicht speziell um das Holz bekümmern. Was dass Letztere betrifft, so habe ich die Ueberzeugung hiervon vollständig erhalten, indem ich bereits seit vielen Jahren von einigen meiner Kunden Bemerkungen über den Verbrauch des Holzes gesammelt und gefunden habe, dass, wo die Hausfrau täglich das Holz, im Verhältniss der Kälte, dem Gesinde liefert, mehr Holz erspart wird, als es durch den besten Sparofen geschehen kann.

Mehrere Beweise habe ich davon, wie viel Holz durch gut eingerichtete Oefen erspart werden kann; mehrere dieser Hausfrauen heitzten das ganze Jahr hindurch mit ½ Haufen Büchenholz 2 Zimmer, unterhielten dabei das Küchenfeuer, und behielten noch für das folgende Jahr einen Holzbestand. So habe ich im Jahre 1819 ein Haus übernommen, in welchem im Winter täglich 55 bis 56 Oefen geheitzt wurden, die jährlich mit der Heerdfeuerung 48 Haufen Holz erforderten. Innerhalb 8 Jahren hatte ich sämmtliche Oefen umarbeiten lassen, und von da an werden jährlich nur 33 Haufen verbraucht. So könnte ich noch viele ähnliche Beispiele anführen, aus denen hervorgeht, dass, wenn die Ersparniss auch in einem Jahre nicht auffällt, dieselbe doch mit den folgenden Jahren bedeutender wird.

Diese Beweise thun genugsam dar, dass die Preisaufgabe in Betreff der Sparöfen ganz überflüssig erscheinen muss; auch scheint schon der Verfasser bei der Feststellung der Auf-

gabe es gefühlt zu haben, dass er mit alle dem, was vorhanden ist, und was geleistet wird, nicht bekannt ist, sonst würde er die Aufgabe anders gestellt haben. Denn wie will wohl Jemand, der auf den Preis Ansprüche zu machen glaubt, mit Bestimmtheit ermitteln wollen, ob ein neu konstruirter Ofen mit dem wenigsten Brennmaterial die erforderliche Wärme verbindet? Es musste doch Etwas zur Basis, zur Norm genommen werden. Es musste bestimmt werden, wie gross der Kubikinhalt eines Zimmers, die Oberfläche des Ofens, die Qualität und das Gewicht des Holzes, oder der Kubikinhalt desselben; ferner in wie viel Zeit das Zimmer erwärmt werden solle, wie viel Temperatur es haben, und wie lange sich diese bestimmte Wärme erhalten solle. Allein von alle dem ist nichts erwähnt worden, man findet nirgends einen Haltpunkt, der ein Minimum oder Maximum der Wirkungen oder Eigenschaften eines Sparofens feststellte.

Ganz anders ist die zweite Forderung in dieser Aufgabe, nämlich: dass der Ofen **keine Ofenklappe** haben, und dennoch keinen Verlust an Wärme erleiden soll. In dieser Hinsicht ist die Preisaufgabe sehr beachtungswerth, und sie wird gewiss bewirken, dass der Erfolg der Erwartung entspricht. Wie dieses zu erlangen, darüber hat schon vor einigen Monaten der Herr Major **Blesson** den Verein durch seinen Vortrag aufmerksam gemacht, (der seitdem gedruckt worden ist). Schon damals wollte ich mir durch Versuche die Ueberzeugung verschaffen, da mir aber die Wärme im Zimmer zu lästig wurde, so unterblieb es wieder. Da ich aber von dem Vorstand der Abtheilung für Handel und Gewerbe den Aufsatz des Herrn Hauptmann v. **Prittwitz** erhielt, und in diesem dieselben Vorschläge, wie die des Herrn Majors **Blesson** von Neuem wieder fand, so habe ich mit 2 Oefen die gemachten Vorschläge versucht, nämlich mit einem, wo das Rohr nach oben, und mit einem andern, wo das Rohr nach unten in den Schornstein ausmündete.

Noch muss ich mich über den Zweifel, den Herr von **Prittwitz** über die Verbrennung des Rauchs bei meinen eisernen Cylinderöfen hegt, dahin äussern, dass es nicht möglich ist, den Rauch vollkommen zu verbrennen; denn unmöglich bleibt es, dass beim Anmachen des Feuers der Rauch nicht unverbrannt entweicht, da die Flamme aus dem Brennmaterial

noch nicht in der Menge entwickelt ist, dass sie den Cylinder ausfüllt, wodurch allein das Verbrennen des Rauchs bewirkt wird: ebenso ist es, wenn das Material beinah verbrannt ist. Durch einige Beobachtungen kann man sich hiervon überzeugen, wenn man in den Ofen, dem Cylinder gegenüber, Glasscheiben einsetzt, durch welche man genau wahrnehmen kann, wie lange das Verbrennen des Rauches Statt findet. Diejenigen, welche es vielleicht versuchen wollen, mache ich darauf aufmerksam, dass die einzusetzenden Scheiben von sehr starkem Glas sein müssen, indem die gewöhnlichen Glasscheiben, sobald die Luft in dem Ofen sich verdünnt, durch den Druck der äussern Luft zerspringen.

3) *Gutachten der Abtheilung für Chemie und Physik.*

Die Preisaufgabe ist so gestellt, dass jede Beantwortung derselben im Widerspruch mit der Forderung steht. In einem Ofen nämlich, der nicht verschlossen werden soll, kann das Brennmaterial unter ganz gleichen Umständen nicht den Effekt leisten, als in einem Ofen, dessen Verbindung mit der Esse durch eine Klappe abgeschlossen werden kann. Der Herr Hauptmann von Prittwitz hat diess gefühlt, und sich daher in dem ersten Theil seiner Abhandlung allein auf die Betrachtung der Umstände beschränkt, unter welchen das Brennmaterial bei der Feuerung in den Stubenöfen den grössten Effekt leisten wird. Erst in dem zweiten Theil geht er auf die Untersuchung über, wie der Gefahr des Erstickens, ohne Klappenvorrichtung und mit dem geringsten Wärmeverlust, vorgebeugt werden könne. Aber was in diesem zweiten Theil gesagt wird, ist bekannt; es findet unaufhörlich Wärmeverlust dadurch Statt, dass ein kalter Luftstrom aus der Esse in den Ofenraum fällt, und ein warmer Luftstrom aus dem Ofenraum in die Esse geht, wodurch die Abkühlung des Materials, aus welchem die Ofenwände bestehen, nothwendig in einem hohen Grad bewirkt werden muss.

Die Abtheilung stimmt den Ansichten des Herrn Verfassers in der Hauptsache bei, obgleich dieselben nicht mit dem erforderlichen Detail ausgeführt sind. Der Herr Verf. unterscheidet ganz richtig die beiden Momente: 1) vollständige Verbrennung des Feuerungsmaterials und 2) die eigentliche Benutzung der

dabei sich entwickelnden Wärme. Aber eine vollständige Verbrennung kann in sehr verschiedenen Zeiträumen erfolgen, und daher wäre es nothwendig gewesen, die Umstände näher nachzuweisen, welche die Verbrennungszeit (den sogenannten Zug des Ofens) modificiren, wenn eine und dieselbe Quantität des Brennmaterials unter den verschiedenen Umständen den grössten Effekt hervorbringen soll. Diese Untersuchung ist aber so schwierig, dass unsere bisherigen Erfahrungen, und diese sind es ganz allein, die hier entscheiden, bei weitem nicht zureichend sind, um nur über eine Art von Brennmaterial ein Urtheil fällen zu können. Mit der Verbrennungszeit und mit der Grösse der zu erwärmenden Räume steht dann die Masse, welche den Oefen zuzutheilen ist, im genauesten Zusammenhange, denn es ist einleuchtend, dass diese eben sowohl zu gross, als zu klein sein kann, um den grössten Effekt mit dem Brennmaterial hervorzubringen.

Es scheint daher, dass die Abhandlung viele sehr nutzbare und richtige allgemeine Betrachtungen über die Feuerungseinrichtungen enthält, dass sie aber zu allgemein gehalten ist, um auf eine Lösung der Aufgabe Anspruch machen zu können.

Schlussbemerkung des Herrn Hauptmanns von Prittwitz.

In Bezug auf die vorstehend abgedruckten Gutachten finde ich mich veranlasst, noch folgendes ganz unmassgeblich zu erwähnen.

Auch ich bin der Meinung,

a) dass die Eingangs gedachte Preisaufgabe an und für sich etwas schwankend und unbestimmt gestellt ist, und darum keine ganz erschöpfende und befriedigende Antwort zulässt, ein Umstand, der jedoch der vorstehend versuchten Beantwortung nicht zum Vorwurf gereichen kann.

b) dass die Einrichtung unsrer bisherigen guten Sparöfen eben nicht mehr so sehr viel zu wünschen übrig lässt, und dass der hierauf gestellte Theil der Preisaufgabe vielleicht hätte wegbleiben können. Viele Punkte der Theorie des Brennens und Heitzens liegen zwar noch sehr im Dunkeln, und geben ein weites Feld zu Versuchen; ich bezweifle aber sehr, dass

für den praktischen Gebrauch daraus noch wesentliche Verbesserungen der Sparöfen hervorgehen werden, da die vielen bei der Stubenheitzung eintretenden Nebenumstände die reine Anwendung der durch die Versuche zu gewinnenden Resultate nicht gestatten würden. Es scheint mir daher viel weniger eine Verbesserung der Stubenöfen, als vielmehr eine allgemeinere Verbreitung der längst bekannten Grundsätze einer guten Heitzung wünschenswerth. Hieraus ergiebt sich zugleich, warum

c) meine Abhandlung gerade eben nicht viel Neues enthält, was auch gar nicht mein Zweck sein konnte, wenn das bereits Bekannte wahr ist und genügt. Ich habe vielmehr nur versucht, kurz die bekannten Grundsätze einer guten Heitzung zusammenzustellen, um dadurch zu zeigen, einerseits, über welche Punkte unsere Kenntniss noch mangelhaft ist, andererseits, wie wenig wesentliche Verbesserungen durch neue Versuche zu erwarten stehen. Aber gerade diese meine Absicht, die allgemeinen Grundsätze der Heitzung zusammenzustellen, gestattete mir auch nicht, irgend ins Detail einzugehen, oder auch diese und jene Konstruktion eines neuen Sparofens anzugeben, deren wohl hundert von verschiedener Art projektirt werden können, ohne dass gerade einem ein bestimmter Vorzug zuzuerkennen wäre.

II.

Notizen über den Betrieb des einen Hohofens zu Rothehütte am Harz mit erhitzter Gebläseluft,

mitgetheilt von

KARL HARTMANN.

Die beiden Hohöfen der königl. hannöverschen Rothehütte bei Elbingerode, des grössten Eisenwerkes am Harz, sind erst im Jahre 1827 vollendet. Sie sind 34′ hoch, in der Gicht 6′, im Kohlensack 8′ weit, das Gestell ist 4′ 10″ hoch, unten 18″, oben 26″ weit; die Formen sind 3″ weit. Den Wind erhalten sie mittelst zweier Formen, durch zwei doppeltblasende 6′ hohe und 5′ weite Cylinder. Sie verblasen mit halb tannenen und

halb harten Kohlen eine 38 Procent haltige Beschickung, bestehend aus Braun- und Rotheisensteinen von den mächtigen Lagern der Umgegend von Elbingerode. Jeder Ofen producirt wöchentlich 5 — 600 Centner Roheisen, welches theils vergossen, theils verfrischt wird. Gewöhnlich ist nur ein Hohofen im Betriebe. Der jetzt seit zwei Jahren im Betriebe stehende trug bei Gebläseluft von gewöhnlicher Temperatur auf 100 Pf. Kohlen durchschnittlich 227,3 Pf. Beschickung.

Nun wurde der Versuch, die Gebläseluft zu erhitzen, angeordnet. Zu dem Ende wurde der Wind aus der Verbindungsröhre, die zwischen beiden Cylindern steht, auf die Gicht geführt. Dort steht dicht neben der Gichtöffnung, an dem, der Vorwand beider in einem Rauchgemäuer befindlichen Hohöfen correspondirenden Gichtmantel, ein von Ziegelsteinen aufgeführter Ofen. In demselben liegen neben und über einander, durch Knie verbunden, 1′ weite gusseiserne Röhren, von ohngefähr 70′ Länge, deren unterste mit der Leitung von dem Gebläse her in Verbindung steht. In diesen Ofen gelangt die Gichtflamme durch einen Ausschnitt in dem Gichtkranze, umspielt die Röhren und zieht durch eine Esse, die auf dem Ofen steht, ab. Um die Gichtflamme zu nöthigen, dass sie in den Ofen zieht, ist die Gichtöffnung mit einem convexen blechernen Deckel verschlossen, der während des Aufgebens durch eine einfache mechanische Vorrichtung aufgezogen wird. Diess Verschliessen der Gichtöffnung scheint den Nachtheil zu haben, dass die Gichten langsamer gehen. — Aus der obersten Röhre in dem Ofen, gelangt die erhitzte Gebläseluft durch eine Röhrenleitung, die mit einem Gehäuse von gusseisernen Platten umgeben ist, zwischen denen und den Röhren Sand, Lehm und andere schlechte Wärmeleiter befindlich sind, hinter den Hohofen, etwas über der Formhöhe, in eine horizontale Röhre, welche nach beiden Formen geht, die aus Kupfer bestehen und um die Deupen nicht verschlossen sind. Die Temperatur der Luft in der Nähe der Deupen beträgt ohngefähr 90° R. — Der ganze Apparat hat im Allgemeinen die Einrichtung der zu Wasseralfingen im Würtembergischen in Anwendung stehenden, die im 2ten Hefte meiner „Jahrbücher für Mineralogie, Geologie, Berg- und Hüttenkunde“ und in meiner kürzlich zu Quedlinburg erschienenen

kleinen Schrift „Ueber den Betrieb der Hohöfen, Kupolöfen etc. mit erhitzter Gebläseluft", genau beschrieben worden sind.

Der Apparat zu Rothehütte ist mitten im Betriebe des Hohofens, nur versuchsweise, sehr schnell und ohne grosse Sorgfalt construirt; es geht viel Luft verloren und diess ist um so nachtheiliger, da, seitdem der Versuch gemacht wird, in den Monaten September und October, bei der anhaltenden Dürre, das Blasrad nur sehr knappe Aufschlagewasser erhält und das Gebläse daher nur langsam wechseln kann. — Dennoch können jetzt, nach dem mir vorgelegten Betriebsregister auf 100 Pf. Kohlen 271,6 Pf. Eisenstein gesetzt werden, also gegen den frühern Betrieb 44,3 Pf. mehr und das producirte Eisen ist vortrefflich. — Der Vortheil der neuen Betriebsmethode liegt also, ohnerachtet der Mangelhaftigkeit des Apparates und der ungünstigen Umstände, klar am Tage, und es ist gar keinem Zweifel unterworfen, dass sie unter der umsichtigen Leitung der beiden obersten Betriebsbeamten, der Oberfactore Frankenfeld und Pfaff, demnächst einen bedeutenden Grad von Vollkommenheit erreichen wird. — Wir wollen in diesem Journale weitere Nachrichten darüber mittheilen, so wie auch über den Hohofenbetrieb zu Tomne und über den Frischfeuerbetrieb zu Carlshütte (beides herzogl. Braunschweig'sche Werke), so wie endlich über das Bleischmelzen auf der Communion-Sophienhütte bei Goslar. Auf allen diesen Hütten sind jetzt Apparate zur Erhitzung der Gebläseluft im Bau begriffen.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Ueber ein neues Mineral (Triphylin)*,

vom

Akademiker und Conservator Dr. Joh. Nep. Fuchs

zu München.

(Gelesen in der Akademie der Wissenschaften am 10. May 1834).

Dieses Mineral, was man dem äussern Ansehen nach am wenigsten für das halten möchte, als was es sich bei der chemischen Untersuchung zu erkennen gab, überbrachte mir im vorigen Winter einer meiner Zuhörer, mit dem Bemerken, dass es sich in der Gegend von Bodenmais häufig finde, und man gern wissen möchte, ob davon nicht irgend eine Nutzanwendung gemacht werden könnte. Es hat viel Aehnlichkeit mit dem phosphorsauren Eisen - Mangan (Triplit) von Limoges, und bei der ersten Prüfung glaubte ich auch, dass es in der Hauptsache mit demselben übereinkomme; allein bei genauerer Untersuchung überzeugte ich mich, dass es davon wesentlich verschieden ist.

Ich will zuerst die physischen und chemischen Eigenschaften dieses Minerals angeben, und darauf die Analyse mit den nöthigen Bemerkungen folgen lassen.

Derbe krystalinische Masse — grossblättrig — nach vier Richtungen spaltbar — ein Blätterdurchgang vollkommen und senkrecht gegen die übrigen, zwei sehr unvollkommen und parallel mit den Seitenflächen eines rhombischen Prismas von nahe 132° und 48° (genau konnten die Winkel wegen Unebenheit der Flächen nicht gemessen werden), der vierte minder unvollkommen und ziemlich deutlich nach der kurzen Dia-

gonale der Grundfläche — Grundform demnach rhombisches Prisma — komplete Spaltungsform ungleichwinkliches sechsseitiges Prisma mit vier Seitenkanten-Winkeln von 114° und zwei von 132° *).

Spec. Gewicht 3,6.

Halbhart in hohem Grade, kaum merklich härter, als Apatit.

Farbe grünlich grau, stellenweise bläulich, im Pulver graulich weiss.

Glanz etwas fettartig und ziemlich stark, besonders auf den vollkommenen Spaltungsflächen.

In dünnen Stücken durchscheinend.

Vor dem Löthrohr anfangs schwach verknisternd, dann sehr leicht und ruhig schmelzend. In einer metallisch glänzenden, dunkel stahlgrauen und vom Magnet ziehbaren Kugel — die Flamme blassbläulichgrün, mitunter auch etwas röthlich färbend. Die bläulichgrüne Farbe zeigt sich deutlicher, wenn die Probe vorher mit Schwefelsäure befeuchtet worden.

Giebt im Kolben etwas Wasser, was weder sauer noch alkalisch reagirt und nicht mehr als 0,68 Procent beträgt.

Das Pulver, in einem offenen Tiegel eine zeitlang geglüht, wird dunkelziegelroth und nimmt am Gewicht zu.

Schmilzt mit Borax leicht zusammen zu einem vom Eisen gefärbten Glase, was nach langem Blasen in der äussern Flamme eine schwache Reaktion von Mangan zeigt.

Mit kohlensaurem Natrum im Platinlöffel geschmolzen wird es unter Brausen zersetzt und zeigt nur sehr schwache Reaktion von Mangan.

Das Pulver in verdünnter Schwefelsäure unter Mitwirkung der Wärme ziemlich leicht und vollkommen bis auf einige unbedeutende Flocken (Kieselerde) auflöslich. Die wasserklare Auflösung giebt mit Ammoniak einen weissen, mit Blutlauge einen sehr blassblauen Niederschlag, der nach einiger Zeit dunkelblau wird. Bei Einwirkung der konzentrirten Schwefelsäure entwickelt sich weder Salz- noch Flusssäure.

*) Durch spätere Beobachtungen, welche ich an einem zwar stark verwitterten Krystall machte, überzeugte ich mich, dass die Grundfläche des Prismas nicht gerade, sondern etwas schief aufgesetzt ist, und sich gegen die vordere Seitenkante, welche nahe 132° misst, unten einem Winkel von 92½° – 93° neigt.

Auf gleiche Weise in Salz- und Salpetersäure auflöslich. Die salpetersaure Auflösung giebt mit Bleizucker ein häufiges weisses Präcipitat (phosphorsaures Bleioxyd), was bald eine isabelgelbe Farbe annimmt. Mit salzsaurem Baryt giebt die salzsaure Auflösung keinen Niederschlag.

Durch dieses Verhalten haben sich Phosphorsäure, Eisenoxydul nebst etwas Manganoxydul als Bestandtheile dieses Minerals zu erkennen gegeben; wonach das analytische Verfahren eingerichtet wurde.

Analyse.

100 Gran des pulverisirten Minerals wurden in Salzsäure aufgelöst; aus der Auflösung wurde mit hydrothionsaurem Ammoniak das Eisen und Mangan präcipitirt, und das Präcipitat auf dem Filtrum mit sehr verdünnten hydrothionsaurem Ammoniak so lange ausgewaschen, bis die abgelaufene Flüssigkeit, worin die Phosphorsäure enthalten war, mit salzsaurem Kalk keine Trübung mehr zeigte.

Aus dieser Flüssigkeit wurde die Phosphorsäure mit salzsaurem Kalk niedergeschlagen, und der Niederschlag, welcher in phosphorsaurem Kalk bestand, dem sich etwas kohlensaurer Kalk beigemengt hatte, wieder in Salzsäure aufgelöst, mit Ammoniak präcipitirt und das Präcipitat mit ausgekochtem Wasser in einem durch Kalkwasser gesperrten Glase ausgewaschen.

Der so erhaltene reine phosphorsaure Kalk wog nach dem Ausglühen 89,86 Gran; und da darin 2 Mischungsgewichte Phosphorsäure und 3 Mischungsgewichte Kalk anzunehmen sind, so berechnet sich die Phosphorsäure auf 41,47 Gran.

Das Präcipitat, in welchem das Eisen und Mangan enthalten war, wurde in einen Platintiegel gebracht, mit pulverisirtem, salpetersauren Quecksilberoxydul gemengt, anfangs gelinde erhitzt und zuletzt stark ausgeglüht. Das so erhaltene Eisenoxyd nebst dem Manganoxyd-Oxydul wog 59,71 Gran. Es wurde in Salzsäure aufgelöst, die Auflösung mit kohlensaurem Kalk gehörig behandelt, wobei das Eisenoxyd abgeschieden und das Mangan als Oxydul in der Auflösung zurückgehalten wurde. Das Eisenoxyd, was mit dem überschüssig zugesetzten kohlensauren Kalk gemengt war, wurde wieder in Salzsäure aufgelöst, mit Ammoniak präcipitirt und mit ausgekochtem Wasser

in einem mit Kalkwasser gesperrten Glase gut ausgewaschen. Es wog nach dem Ausglühen, was mit Zusatz von etwas Quecksilbersalpeter geschah, 54,66 Gran. Dieses von den obigen 59,71 Gran abgezogen, bleiben 5,05 Gran für das Manganoxyd-Oxydul, welchem 4,7 Gran Manganoxydul entsprechen.

Das Eisenoxyd hinterliess beim Auflösen in Salzsäure 0,53 Gran Kieselerde, nach deren Abzug das reine Eisenoxyd 54,13 Gran ausmacht, welchem 48,57 Gran Eisenoxydul entsprechen.

Das Mangan präcipitirte ich mit Chlorkalk-Auflösung; da ich es aber mit kohlensaurem Kalk verunreinigt fand, und die quantitative Bestimmung nach der obigen Berechnung überflüssig gewesen wäre, so nahm ich darauf keine weitere Rücksicht.

Die Ergebnisse dieser Analyse waren demnach:

Phosphorsäure	41,47
Eisenoxydul	48,57
Manganoxydul	4,70
Kieselerde	0,53
Wasser	0,68
Verlust	4.05
	100,00.

Der Verlust von 4 Procent bei dieser, mit Sorgfalt gemachten Analyse war zu gross, als dass er bloss einem Abgang an einem der gefundenen Bestandtheile hätte zugeschrieben werden können; es musste daher noch ein anderer Bestandtheil aufgesucht werden. Diesen fand ich auch wirklich, und zwar Lithion, was sich auch schon einigermaassen durch das Verhalten des Minerals vor dem Löthrohre verrieth.

Um dazu auf dem kürzesten Wege zu gelangen, bediente ich mich des salpetersauren Silberoxyds in der Vermuthung, dass es das phosphorsaure Lithion aber nicht das phosphorsaure Eisenoxydul zersetzen würde; und ich hatte mich nicht getäuscht. Auf 100 Gran des Minerals nahm ich 50 Gran Höllenstein, löste ihn in Wasser auf, rieb ihn mit dem feinpulverisirten Mineral eine Stunde lang ab, wobei das Ganze von reducirtem Silber schwarz gefärbt wurde, kochte es hierauf eine Zeit lang und filtrirte dann die Flüssigkeit ab. In dieser Flüssigkeit war nebst dem Lithion etwas Silberoxyd und Manganoxydul in Salpetersäure aufgelöst enthalten. Das Silber wurde durch Salmiak, das Mangan durch hydrothionsaures Ammoniak entfernt, dann, um das salpetersaure Lithion in schwe-

felsaures zu verwandeln, Schwefelsäure zugesetzt, abgedampft und geglüht. Die ziemlich schwer schmelzbare Salzmasse wurde wieder in Wasser aufgelöst, wobei sich noch einige braune Flocken von Manganoxyd abschieden, abgedampft und ausgeglüht. Das so erhaltene reine Salz wog 12,8 Gran und hatte alle Eigenschaften des schwefelsauren Lithions. Darin sind 3,4 Gran Lithion enthalten, wenn man das Mischungsgewicht des Lithions nach Berzelius = 1,813 setzt.

Die Bestandtheile dieses Minerals sind demnach in 100 Theilen:

Phosphorsäure	41,47	Wesentliche Bestandtheile.
Eisenoxydul	48,57	
Manganoxydul	4,70	
Lithion	3,40	
	98,14	
Kieselerde	0,53	Zufällige Bestandtheile. *)
Wasser	0,68	
	99,35	
Verlust	0,65	
	100,00.	

Nimmt man von den zufälligen Bestandtheilen Umgang, und schlägt den Verlust zur Phosphorsäure, so wie es die 3 Basen zur gehörigen Sättigung verlangen, so ergiebt sich der Prozentgehalt der entferntern Bestandtheile des reinen Minerals, wie folgt:

Phosphorsäure	42,64
Eisenoxydul	49,16
Manganoxydul	4,75
Lithion	3,45
	100,00.

Wenn man die Säure gleichmässig unter die 3 Basen nach ihren Sättigungs-Capacitäten vertheilt, so stellen sich 3 Phosphate dar, worin auf 3 Mischungsgewichte der Basen 2 Mischungsgewichte der Säure kommen, und die Sauerstoffmengen der Basen zusammengenommen sich zum Sauerstoff der Säure verhalten, wie 3 : 5.

*) Die Kieselerde ist vermuthlich nicht unmittelbar eingemengt, sondern als Eisenoxydul-Silicat vorhanden; weswegen auch ein kleiner Theil des Eisenoxyduls als zufällig zu betrachten wäre.

Demnach ergeben sich als nähere Bestandtheile:

Zwei Drittel phosphorsaures Eisenoxydul	83,0
Zwei Drittel phosphorsaures Manganoxydul	7,9
Zwei Drittel phosphorsaures Lithion	9,1
	100,0.

Betrachtet man die 3 Basen als vicariirende Bestandtheile, so lässt sich die chemische Constitution dieses Minerals durch nachstehende Formel bezeichnen:

$$3\,\begin{matrix}\mathrm{F}\\ \mathrm{mn}\\ \mathrm{L}\end{matrix} + 2\,\mathrm{P}.$$

Nach Berzelius:

$$\left.\begin{matrix}\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}_3\\ \dot{\mathrm{M}}\mathrm{n}_3\\ \dot{\mathrm{L}}_3\end{matrix}\right\}\ddot{\ddot{\mathrm{P}}}$$

Dass man das Manganoxydul als Stellvertreter für einen äquivalenten Theil Eisenoxyduls gelten lassen kann, möchte kaum zu bezweifeln sein, weil es sich in vielen andern Verbindungen eben so verhält; ob man aber auch das Lithion diese Rolle spielen lassen darf, ist eine Frage, die man gegenwärtig mit Bestimmtheit weder bejahen noch verneinen kann.

Nicht ganz unwahrscheinlich ist es darum, weil das Lithion Aehnlichkeit mit dem Kalk hat, welcher nicht selten für Eisenoxydul vicariirt. Indessen lässt sich auch sehr wohl annehmen, dass das phosphorsaure Lithion ein besonderes Glied in dieser Verbindung ausmache, indem es sich zum phosphorsauren Eisen- und Manganoxydul sehr nahe wie 1 : 6 verhält.

Formel:

$$6\left(\begin{matrix}3\,\mathrm{F}\\ \mathrm{mn}\end{matrix} + 2\,\mathrm{P}\right) + (3\,\mathrm{L}^3 + 2\,\mathrm{P}).$$

Nach Berzelius:

$$6\left.\begin{matrix}\dot{\mathrm{F}}_3\\ \dot{\mathrm{M}}_3\end{matrix}\right\}\ddot{\ddot{\mathrm{P}}} + \dot{\mathrm{L}}_3\,\ddot{\ddot{\mathrm{P}}}.$$

Jedenfalls bestehet dieses Mineral gleichsam aus 3 Stämmen oder Species, wovon jede auch für sich bestehen und in der Natur vorkommen könnte; weswegen ich es nicht für unpassend halte, ihm den Namen Triphylin beizulegen (von τρις drei und φυλη, Stamm, hier allegorisch).

Der Fundort und das geognostische Vorkommen des Triphylins ist mir nicht genau bekannt. Seine Begleiter sind Beryll,

Quarz und Feldspath, woraus ich schliesse, dass er sich auf einem Gang im Granit und in der Nachbarschaft des bekannten Quarzbruches findet, welcher rosenrothen Quarz, Beryll, Tantalit u. s. w. führt. Daselbst kommt auch das längst bekannte Mineral vor, was bisher für Triplit gehalten wurde, aber nichts anderes, als verwitterter Triphylin zu sein scheint.

---

2) *Ueber den Einfluss der Farben auf Gerüche und Wärme,*

von

Dr. Stark zu Edinburg.

(Auszug von A. Payen.)

In dem *ersten* Theile seiner Abhandlung theilt der Verfasser die verschiedenen Versuche über die Absorption der Wärme durch verschieden gefärbte Substanzen umständlich mit, und gelangt zu dem Schlusse: dass, wie man bereits wusste, bei schwarzen und matten, weissen und polirten Oberflächen das Absorptionsvermögen jederzeit in Wechselbeziehung stehe zu dem Strahlungsvermögen.

Er macht ferner bemerklich, dass die Thiere in den nördlichen Regionen bei Annäherung des Winters ihre Farbe verändern; dass man dort weisse Füchse, weisse Haasen sehe, und dass ein Kleid von dieser Farbe den Wärmestoff länger als irgend ein anderes zurückhalte, und solchergestalt zur Erhaltung der thierischen Wärme diene.

Endlich findet er, dass das Absorptions- und das Strahlungsvermögen, in so weit es von den Farben abhänge, im Allgemeinen folgende Ordnung beobachten: *schwarz, dunkelgrün, scharlachroth, weiss.*

In dem *zweiten* Theile seiner Abhandlung beschäftigt sich Dr. Stark mit dem Einflusse der Farbe auf die Gerüche; es ist ihm nicht bekannt, dass jemals ein ähnlicher Gegenstand abgehandelt worden wäre. „Indem ich mich bemühe, durch Versuche zu beweisen," sagt er, „dass die Farben der Körper in Hinsicht auf Einsaugung der Gerüche in Wechselbeziehung stehen mit deren Vermögen, die Wärme zu absorbiren und auszustrahlen, will ich eine Thatsache voraus schik-

ken, die, obwohl neu für die Wissenschaft, dessenungeachtet an die gewöhnlichen Eigenschaften des Lichts und der Wärme sich anschliesst. Und wenn gleich die Natur der dem Versuche unterworfenen Substanzen es nicht gestattet, in absoluter Weise zu bestimmen, wie weit diese Verwandtschaft sich erstreckt, so hoffe ich doch, meine unvollkommenen Versuche werden die Gelehrten veranlassen, mit diesem durchaus neuen Gegenstande sich zu beschäftigen."

Die Aufmerksamkeit des Verfassers wurde im Winter 1830 und 1831 darauf gerichtet, während er seinen anatomischen Cursus in den Sectionssälen machte. Als er in diesen Sälen sich eines Tages mit schwarzem Kleide und schwarzen Pantalons befand, fiel ihm der unerträgliche Geruch auf, den diese Kleider angenommen hatten und mehrere Tage lang behielten, während Aehnliches mit Kleidern von einer andern Farbe nicht Statt gefunden hatte. Dieser Umstand veranlasste ihn, eine Reihe von Versuchen anzustellen, um sich wo möglich Gewissheit zu verschaffen, weshalb verschiedene Tücher von beinahe gleicher Feinheit des Gewebes, aber von verschiedener Farbe, die Gerüche in so verschiedenen Verhältnissen anzögen. Er gelangte zu dem Resultate, dass die Farbe der Körper, unabhängig von der Natur ihrer Substanz, das Vermögen, die Gerüche einzusaugen und auszudunsten, welches die Oberflächen besitzen, in auffallender Weise modificire. So fand er, dass die schwarze Farbe am meisten absorbire, dann folgt die blaue, hierauf die rothe und endlich die grüne; sehr wenig saugt die gelbe und kaum merklich die weisse Farbe ein. Alle diese Versuche waren mit Wolle angestellt worden, in welche man Kampher oder Asa foetida gelegt hatte. Man konnte sich aber nur an den Geruch halten, weil die angewandten Substanzen keine bestimmbare Gewichtsvermehrung angenommen hatten. In Folge dessen suchte Dr. Stark ein Mittel auf, um durch wirkliche Vermehrung des Gewichts sich überzeugen zu können, ob eine Farbe unwandelbar mehr von einer riechenden Substanz anziehe, als eine andere. Zu diesem Behuf bediente er sich eines zinnernen Gefässes in Form eines an beiden Enden offenen Trichters. Dieser Trichter wurde auf eine Eisenplatte gestellt, auf deren Mitte man Kampher legte. Alsdann wurden die verschiedenen Substanzen, deren

Gewicht genau bestimmt, und die an dem einen Ende eines gebogenen Eisendrathes befestigt worden, durch die obere Oeffnung des Trichters eingebracht, die man hierauf mit einer Glasscheibe bedeckte und nunmehr die Platte gelinde erwärmte, um den Kampher zu verflüchtigen. Nach dessen Verflüchtigung und nach Abkühlung der Apparate wurden die Substanzen wiederum recht genau gewogen und deren Gewichtsunterschiede angemerkt. So hatten 10 Gran diesem Versuche unterworfener

weisser Wolle an Gewicht gewonnen	1,5 Gran
und *schwarzer* Wolle	1,8 „

In einem andern Versuche lieferte Wolle von fast ganz gleicher Feinheit und von schwarzer, blauer, rother, grüner und weisser Farbe, von denen je 10 Gran den Kampherdünsten ausgesetzt worden waren, folgende Resultate:

Die *schwarze* hatte gewonnen	1,2 Gran
„ *dunkelblaue*	1,2 „
„ *scharlachrothe*	1 „
„ *dunkelgrüne*	1 „
„ *weisse*	0,7 „

Zur Abänderung dieser Versuche bediente sich Dr. Stark kleiner viereckiger Cartons von gleicher Grösse, die mit verschiedenen Bleipräparaten gefärbt waren. Diese Versuche wurden in der Absicht angestellt, um sich zu überzeugen, ob gleichförmige Oberflächen von derselben Dichtigkeit und mit Substanzen von so viel als möglich gleicher Natur gefärbt, die riechenden Theilchen mit der nämlichen Leichtigkeit absorbirt würden, wie von den kleinen Wollstückchen geschehen. Nachdem das Gewicht dieser Cartons genau genommen worden, unterwarf er sie in dem oben beschriebenen Apparate den Kampherdünsten und erhielt folgendes Resultat:

Der *rothe* hatte gewonnen	1 Gran
„ *braune*	0,7 „
„ *gelbe*	0,5 „
„ *weisse*	Spuren.

In allen Versuchen hat Dr. Stark gefunden, dass *Schwarz* am meisten und *Weiss* am wenigsten absorbirt. Um sich Auskunft über die relative Anziehung der vegetabilischen und der animalischen Substanzen zu verschaffen, stellte er Versuche mit Seide und mit Wolle an, und fand, dass die Seide eine

stärkere Anziehung besitzt als die Wolle, und diese eine grössere als die Baumwolle.

Hieraus schliesst er, dass die animalischen Substanzen eine grössere Anziehung zu den Gerüchen haben als die vegetabilischen, und dass diese Anziehung um so stärker ist, je schwärzer und intensiver die Farbe dieser Substanzen. Auch scheinen diese Versuche zu beweisen, dass die Absorption der Gerüche durch farbige Körper denselben Gesetzen unterworfen sei, welche die Absorption des Lichts und der Wärme beherrschen. „Diese Analogie erstreckt sich noch weiter; denn in anderen zur Aufklärung dieses Punktes angestellten Versuchen fand ich", sagt der Verfasser, „dass das Vermögen der Farben, die Gerüche auszudünsten, im genauen Verhältnisse stehe mit der Wärmestrahlung unter ähnlichen Umständen." So wog er ganz kleine, schwarz, dunkelblau, braun u. s. w. gefärbte Cartons auf das schärfste, setzte sie dem Kampherdunst aus, und wog sie nach dem Herausnehmen aus dem Apparate aufs Neue; dann liess er sie in seinem Zimmer 24 Stunden lang liegen und bestimmte wiederum ihr Gewicht. Am Ende dieses Zeitraumes fand er, dass

der *schwarze* Carton verloren hatte	1 Gran
„ *blaue*	fast eben so viel
„ *braune*	0,9 „
„ *rothe*	0,8 „
„ *weisse*	0,5 „

Sechs Stunden nachher hatten der *schwarze* und der *blaue* Carton ihren Kampher total verloren, und der *weisse* hielt noch $^1/_{30}$ Gran davon zurück.

Nachdem der Verfasser in genügender Weise den Einfluss der gefärbten Oberflächen auf Absorption und Ausdünstung der Gerüche bewiesen, beschäftigt er sich mit den praktischen Folgerungen, welche man aus den hier mitgetheilten Versuchen ziehen kann.

„Wenn es nun erwiesen ist", sagt er, „dass die riechenden Ausdünstungen nicht blos eine eigenthümliche Verwandtschaft zu den verschiedenen Substanzen besitzen, sondern dass auch sogar die Farbe dieser Substanzen materiell auf ihre absorbirenden oder strahlenden Eigenschaften influirt: so kann die Kenntniss dieser Thatsachen von Nutzen sein für die öf-

featliche Gesundheit während der Herrschaft ansteckender und epidemischer Krankheiten."

Nachdem Dr. Stark die Hauptmittel berührt hat, die zur Reinigung der inficirten Waaren oder der Luft in ungesunden Gemächern gebräuchlich sind, spricht er sich folgendermaassen aus: „Die Mauern der Spitäler, der Gefängnisse, oder der von einer grossen Personenzahl bewohnten Zimmer sollten mit Kalk geweisst werden; die Tische, Stühle und Betten, so wie die Kleider der Krankenwärter in den Spitälern sollten ebenfalls von weisser Farbe sein. Eine solche Vorschrift würde den doppelten Vortheil gewähren, zur Reinlichkeit zu zwingen und am wenigsten von den Ausdünstungen der Kranken absorbirende Oberflächen darzubieten. Diesem Principe gemäss scheinen die Aerzte, indem sie für ihre Kleider die schwarze Farbe zu wählen pflegen, unglücklicherweise gerade diejenige gewählt zu haben, welche die riechenden Ausdünstungen mit der grössten Leichtigkeit absorbirt, und die gefährlichste ist zugleich für sie wie ihre Kranken." (*Journ. de Chim. méd.* Septbr. 1834. S. 55.)

---

3) *Ueber Ammoniakbildung während der Bereitung des Kermes, des sogenannten Schwefelantimonhydrats,*

von

Leroy, Pharmaceuten zu Brüssel.

(*Journ. de Chim. méd.* Septbr. 1834. S. 554—555.)

Der Reihe schöner Versuche und Beobachtungen des Dr. Austin, der Professoren Vauquelin und Dulong, der Herren Chevallier und Collard de Martigny über die Ammoniakbildung auf Kosten des atmosphärischen Stickstoffs, welcher mit dem aus seinen Verbindungen frei werdenden Wasserstoff im Entstehungsmoment in Berührung kommt, erlaube ich mir folgende noch hinzuzufügen.

Als ich Mineralkermes nach Cluzel's Vorschrift bereitet hatte und im Begriffe war, den beim Erkalten abgesetzten Kermes von der Flüssigkeit zu trennen, nahm ich einen starken

Geruch wahr, den ich jedoch kaum unterscheiden konnte, mit solcher Schnelligkeit strich das sich entwickelnde Gas an mir vorüber. Ich wiederholte den Versuch mit aller erforderlichen Sorgfalt, um mich von dem wahren Vorgange zu überzeugen. Am folgenden Tage zeigte sich, dass das aufgefangene Gas Ammoniak war, welches die Oberfläche der Flüssigkeit, auf der es sich erzeugt hatte, gleichsam zu bedecken schien; der Geruch war so stark, dass ich das Gefäss, welches das Präparat enthielt, kaum vor mir ertragen konnte. Die geringste Bewegung, die man der Flüssigkeit ertheilte, reichte hin, alles gebildete Ammoniak frei zu machen.

Die Bildung des Ammoniaks scheint kaum merklich, wenn man den Kermes zum ersten Mal aus dem basisch kohlensauren Natron und Schwefelantimon bereitet; lässt man aber die Natronlösung zu wiederholten Malen auf neues Schwefelantimon und auf den Rest des alten wirken, welcher sich der Wirkung des basisch kohlensauren Natrons entzogen hat, dann erhält man das Ammoniak in grösserer Menge und kann es mit Leichtigkeit auffangen. Ich habe mich 6 bis 8 Mal derselben Lösung bedient und jederzeit den Kermes von schöner kastanienbrauner Farbe erhalten, wobei sich von selbst versteht, dass bei jeder Operation die Menge des vorher verdunsteten Wassers wieder ersetzt wurde.

---

4) *Flüssigmachung des kohlensauren Gases.*

(J. Instit. 2e Ann. Nr. 58.)

Thilorier hat der Akademie der Wissenschaften zu Paris angezeigt, dass es ihm gelungen sei, einen Apparat zu erfinden, mit welchem er einen Liter kohlensaures Gas flüssig machen könnte. Er hat seinen Apparat nicht beschrieben, aber der Akademie angeboten, ihn den von ihr bezeichneten Commissairen vorzuzeigen.

Hier folgt der Brief, den er in dieser Hinsicht geschrieben hat:

„Um die beste Einrichtung des Apparats in Bezug auf räumlichen Inhalt und Festigkeit zu finden, untersuchte ich die Haupteigenschaften dieses bis jetzt so wenig bekannten Kör-

pers, und obgleich dieses Gas, wenn es sich im flüssigen Zustand befindet, gewissermaassen unzugänglich für den Chemiker ist, weil es nur in hermetisch verschlossenen Gefässen, die einen starken Druck aushalten können, aufbewahrt werden muss, so gelang es mir doch endlich, für diese Flüssigkeit das specifische Gewicht, so genau als es für Aether und Alkohol geschehen kann, die thermometrische Ausdehnung, den Druck, und was hier sehr verschieden ist, die Dichtigkeit ihres Dampfes zu bestimmen, wenn man mit dem Namen Dampf ein Gas belegen kann, das sich als wirkliche Flüssigkeit condensiren lässt, und umgekehrt sich durch die Verdampfung dieser Flüssigkeit wieder bildet."

„Ich fand durch das Studium dieses so wenig bekannten Körpers, dass, wenn die Gase flüssig werden, sie nicht mehr dem Mariotte'schen Gesetze folgen, und dass der Druck, bei den verschiedenen Temperaturgraden, gar nicht mit der Dichtigkeit korrespondirt: so ist bei + 3° C. der wirkliche Druck, nach dem Manometer, 79 Atmosphären, während der aus der Theorie abgeleitete Druck, welchen man aus der Anzahl der Volumina, d. h. aus der Dichtigkeit berechnen kann, 13° Atmosphären sein würde. Bei + 5° ist der wirkliche und der theoretische Druck genau derselbe, aber unter diesem Punkte (ich machte den Versuch bis zu —20°) wechseln die Rollen und die, nach der Dichtigkeit des Gases berechnete Anzahl von Atmosphären ist geringer als die Anzahl derjenigen, welche das Manometer zeigt."

„So befremdend auch diese Thatsache scheinen mag, glaube ich doch ihre Rechtfertigung in einem analogen Falle zu finden. Es ist bekannt, dass die Flüssigkeiten im Moment ihres Festwerdens an Volumen zunehmen; könnte nicht dieselbe Wirkung bei den Gasen Statt finden, wenn sie sich dem Punkte des Flüssigwerdens nähern?"

„Eine andere Eigenthümlichkeit der flüssigen Kohlensäure ist, dass sie, von allen bekannten Körpern, selbst die Gase nicht ausgenommen, sich am meisten durch den Einfluss des Temperaturwechsels zusammenzieht und ausdehnt."

„Obgleich es nur der geringsten Hitze bedarf, um diese Flüssigkeit zum Sieden zu bringen, so findet doch bei noch so hoher Temperatur kein Sieden Statt, wenn man, in dem

Maasse als man sie erhitzt, den Druck im gehörigen Maasse steigert. Mit Hülfe dieses Verfahrens gelang es mir, ihre Ausdehnung von —20° C. bis zu + 30° C. zu studiren. Es genüge hier, zu sagen, dass von 0° bis zu + 30° die Zunahme, welche eine Flüssigkeitsschichte erleidet, gleich der Hälfte dieser Schichte ist, und dass also eine Flüssigkeitssäule, welche bei 0° einen Raum von 40^{mm} einnimmt, dieser bei + 30° 60^{mm} beträgt. Statt unter ähnlichen Umständen um 20^{mm} zuzunehmen, würden 40^{mm} Luft sich nur um 5^{mm} 1/3 vergrössern."

„Diese ungeheure Ausdehnung scheint mir künftig das Prinzip mächtiger bewegender Kräfte, werden zu können, welche zugleich viel ökonomischer wirken müssten, als die auf die Verdampfung der permanenten Flüssigkeiten, und selbst der flüssig gemachten Gasarten begründeten."

„Ich habe ferner gefunden, dass die flüssige Kohlensäure, so sehr sie sich durch den Einfluss der Temperatur ausdehnen lässt, durch mechanische Kräfte nicht zusammengedrückt werden kann, und dass sie also dieses mit den andern bekannten Flüssigkeiten gemein habe. Man kann daher leicht einsehen, dass ein Stempel, welcher durch die Ausdehnung dieser Flüssigkeit in Bewegung gesetzt würde, einen unüberwindlichen Widerstand leisten könnte. Man denke sich nur, wie viele Pferdekräfte ein Metallstab von 1 Decimeter ins Gevierte ersetzen könnte, der sich in der Sekunde um 1 Meter ausdehnte, und diess ist die Kraftwirkung von 30 Liter flüssig gemachten Gases mit einem 40 Mal geringern Wärmeaufwand, (angenommen, dass die Wärmekapacität des flüssigen Gases um die Hälfte geringer sei, als die des Wassers, und alles lässt mich glauben, dass sie noch geringer sei,) als zur Verdampfung 1 Liter Wasser erforderlich sein würde. Der Apparat, mit Hülfe dessen ich in wenig Augenblicken einen Liter kohlensaures Gas flüssig mache, wird mir eine Erleichterung bei der Untersuchung dieser Verhältnisse an die Hand geben."

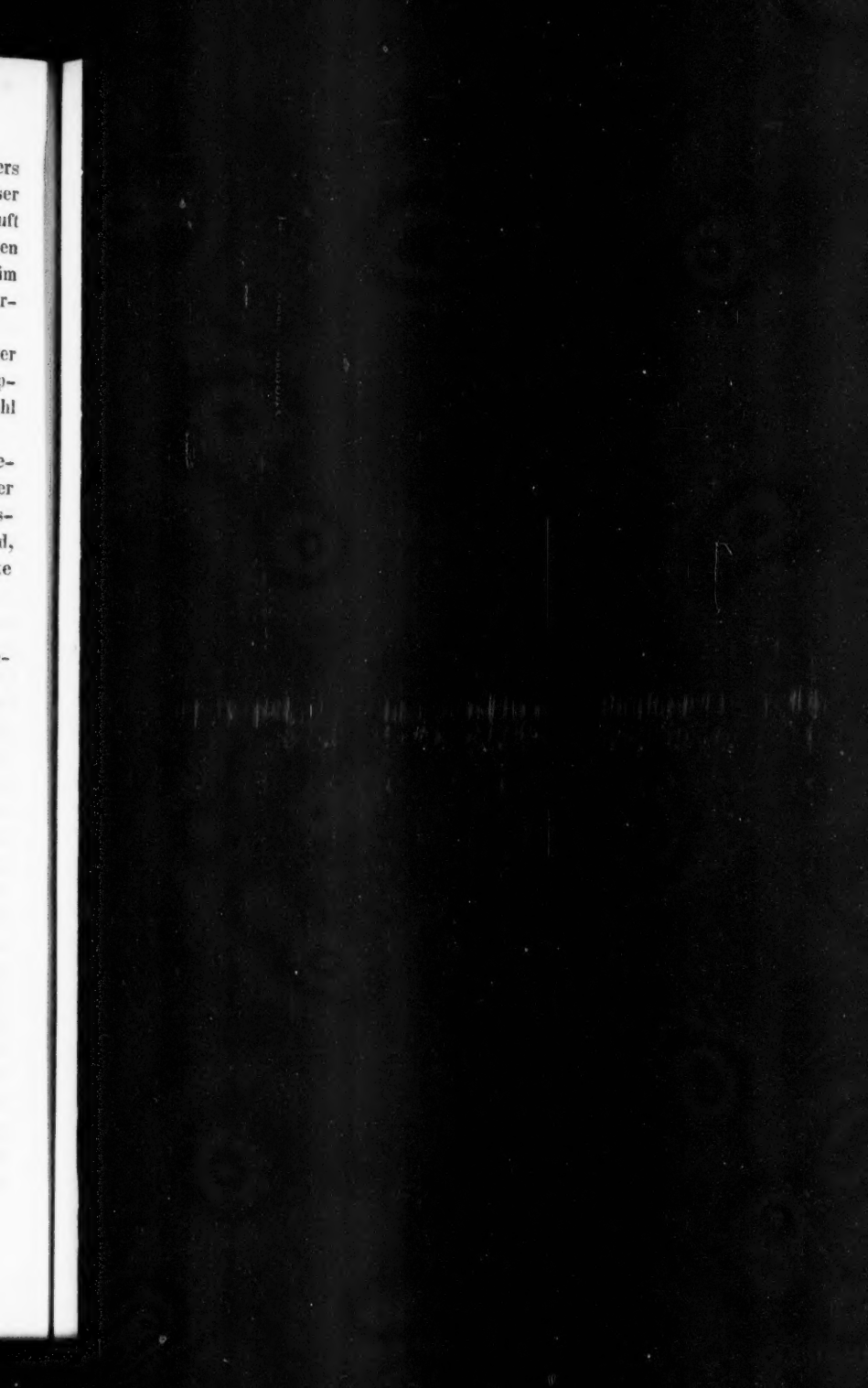
„Ich fand Gelegenheit, eine wichtige, von der Theorie vorhergesehene, Thatsache zu bestätigen, nämlich, dass die Kohlensäure, unter allen Flüssigkeiten derselben Art, diejenige ist, welche durch ihre augenblickliche Verdampfung die meiste Kälte hervorbringt."

„Ich leitete auf die Kugel eines Weingeistthermometers einen Strahl von flüssig gemachter Säure, und obgleich dieser die Kugel nur in einem Punkte berührte, und die äussere Luft sehr warm war (+ 20° C.), fiel der Weingeist in wenigen Augenblicken bis zu — 75° C; bis jetzt war man nur im Stande gewesen, eine Temperaturerniedrigung von — 68° hervorzubringen."

„Ich zweifle nicht, dass, wenn man das Thermometer mitten in die Flüssigkeit hineintaucht, und den ganzen Apparat noch in eine Kältemischung von — 30° setzt, man wohl noch unter — 150° herabkommen könnte."

„Ein anderer Versuch, den ich nächstens zu machen gedenke, besteht darin, den Kolben einer Windbüchse mit dieser Flüssigkeit zu füllen, und so eine grössere Anzahl von Schüssen zu erhalten, als durch das gewöhnliche Verfahren, und, was nicht minder wichtig ist, vollkommen gleich starke Schüsse."*)

*) Zur Beurtheilung dieses Gegenstandes sind die Herren Dulong, Becquerel und Dumas ernannt.



Pflanzenphysiologie und Atmosphärologie.

I.

Versuche mit mineralischen Düngmitteln, angestellt im Jahre 1834

von

W. A. Lampadius.

A. Fortsetzung vorjähriger Versuche auf dem Felde.

1) Zweiter Haferanbau in dem mit humussauren Basen gedüngten Acker.

In Erdmann's *Journal für techn. und ökon. Chemie* Bd. 18. S. 249 habe ich angezeigt, wie im vorigen Jahre der Hafer in dem Acker, welcher 1832 mit humussauren Basen, aus Torfabfall und Braunkohlen-Klein bereitet, angedüngt war, gut gerathen war. Es hätte nun zwar dieses Ackerbeet von 6000 leipz. Quadratfuss brach sollen liegen bleiben. Da dasselbe aber nur zwei Früchte, nämlich 1832 Sommerroggen und 1833 Hafer, getragen hatte, und es hier auch mitunter üblich ist, in demselben Acker noch ein zweites Mal Hafer auszusäen, so liess ich am 23. April dieses Jahres auf dieses Beet nochmals 6 Metzen dieses Getraides nebst ½ Metze Kleesamen ausstreuen. Ich fand den Hafer bereits am 1. May im kräftigen Aufgehen und am 19. Juni von ziemlich kräftigem Wuchs in Aehren ausbrechend. Um diese Zeit war auch der Klee schon, den Boden begrünend, wahrnehmbar. Am 25. August hatte der Hafer die Reife erreicht, und der Klee hatte, ohne jedoch zu blühen, die Höhe erreicht, dass etwas nebst dem Hafer mit der

Sense fiel. Der Ertrag bestand in 50 Gebünden, aus welchen 36½ Metze Hafer, mithin das 6te Korn der Saat ausgedroschen wurden. Der Hafer war übrigens nicht sonderlich schwer, welches von dem schnellen Wachsthum desselben bei der grossen Hitze im Juli und August und zuweilen mangelnden Regen abzuleiten stand. Der Klee in dem verbliebenen Haferstoppel hat jetzt, Ende Septembers, das Ansehen, im künftigen Jahre gut gerathen zu wollen, und ich werde deshalb in der Folge das Weitere berichten. Und so haben sich die humussauren Basen (deren Zubereitung sehe man Erdmanns J. Bd. 15. S. 206 u. s. f. nach) drei Jahre lang ebenso gut als organische Düngung anderer Art bewährt, und ich kann mit Recht allen Landwirthen, wie es auch meine weiter unten mitzutheilenden neuern Versuche bestätigen werden, die Zubereitung und Anwendung dieser Düngmittel bestens empfehlen, wobei es nur darauf ankommt, ob sie Abfälle von braunem humusreichen Torf und Braunkohlen in hinreichender Menge wohlfeil haben können.

2) *Anbau von Winterroggen in Ackererde, welche 1833 mit Ziegelmehl und Dünger angedüngt, Kartoffeln getragen hatte.*

Um zu erfahren, ob die düngende Kraft des Ziegelmehls, welche sich abermals im vorigen Jahre bei dem Kartoffelbau bewährt hatte, noch im zweiten Jahre sich wirksam zeige, wurden die unter Nr. 2, 3 und 4 bezeichneten Beete (s. Erdm. Journ. Bd. 18, S. 252) bald, nachdem die Kartoffeln ausgenommen waren, am 3. Oct. zur Wintersaat vorgerichtet, und auf jedes Beet von 8500 leipz. Quadratfuss 10 Metzen Winterkorn ausgesäet, und da der Boden etwas locker war, eingewalzt. Die Saat ging auf allen 3 Beeten gut auf, bestockte sich und kam gut durch den Winter.

Bei der Beobachtung des Wachsthums dieses Getraides während des Sommers, zeigte es sich jedoch, dass dasselbe in den bloss mit Ziegelmehl angedüngten Beeten etwas zurückblieb. Die Erndte erfolgte wegen der warmen, trocknen Witterung schon am 2. August, und der Ausdrusch gab folgende Resultate:

1) Das Getraide von dem Beete Nr. 2 mit 5 Scheffel Zie-

gelmehl gab 50 Metzen übrigens gut ausgebildete Körner, also das 5fache der Aussaat.

2) Von dem Getraide des Beetes Nr. 3, mit 10 Scheffel Ziegelmehl 1833 angedüngt, wurden 52¼ Metze, d. i. ziemlich das 5½fache der Aussaat erhalten.

3) Das Getraide des Beetes Nr. 4, welches 1833 mit 2 Fudern gemischtem organischen Dünger angedüngt worden war, gab 65¾ Metzen, mithin das 6½fache der Aussaat wieder; auch war das Stroh etwas kräftiger, als das von den Beeten Nr. 2 und 3.

Da wir nun gewöhnlich in völlig fruchtbaren Jahren von Winterroggen in die zweite Art ausgesäet in hiesiger Umgegend das 7te bis 8te Korn der Aussaat wieder erhalten, so ergiebt es sich aus vorstehenden Resultaten, dass *a)* überhaupt der Ertrag des Winterroggens, wegen zuweilen mangelnden Regens und sehr schneller Reife, etwa 17 pr. Ct. geringer als in guten Jahren war, und *b)* dass das in dem 1833 nur mit Ziegelmehl gedüngten Acker erbaute Winterkorn, sowohl in Körnern als auch im Strohe etwas zurückgeblieben war. Es meinten nun zwar einige mir bekannte Landwirthe, dass sich das Ziegelmehl eben so kräftig als der Dünger würde gezeigt haben, wenn es nicht oft an Regen gefehlt hätte. Da indessen doch das Getraide die befruchtende Kraft der Winter- und Frühlingsfeuchtigkeit bis Monat May gemeinschaftlich genossen hatte, so bin ich der Meinung, dass es für die Dauer nicht anzurathen steht, mit Ziegelmehl allein zu düngen, wenn man, wie gewöhnlich, nach einer Andüngung mehrere Früchte hinter einander dem Acker entnehmen will.

Mein Rath ist daher folgender:

Will man ausgesogenes Feld, z. B. Haferstoppel, nicht brach liegen lassen, so lege man Kartoffeln in blosses Ziegelmehl aus, und nehme das folgende Jahr noch einen Hafer, der gewiss gut gerathen wird, weg.

Für gewöhnlich aber dünge man einen Acker, welcher mit Kartoffeln, oder irgend einer andern Hackfrucht soll bestellt werden, reichlich halb so stark wie es der Acker erfordert, und ersetze das fehlende des Düngers durch eine angemessene Menge, d. i. auf den dresdner Scheffel Aussaat etwa 18 bis 20 Scheffel Ziegelmehl. Wie man weiter unten sehen wird, habe ich auch

in diesem Jahre den Anfang mit einer solchen Düngung gemacht, welche ich in der Folge theilweise noch durch etwas Kalk unterstützen werde.

3) Fernere Erfahrungen über die ausdauernde Wirkung des Ziegelmehls in der Ackererde.

Im Jahre 1832 hatte ich (s. Erdm. Journ. Bd. 15, S. 298) drei Ackerbeete, Nr. 1 mit gemischtem organischen Dünger; Nr. 2 mit halb Ziegelmehl und Dünger und Nr. 3 mit Ziegelmehl allein versehen und mit Kartoffeln belegen lassen. 28 Pfund ausgelegter Kartoffeln gaben in dem Beete Nr. 1 278 Pf., in dem Beete Nr. 2 280 Pf. und in dem Beete Nr. 3 276 Pf. Kartoffeln wieder, während ein ganz unangedüngtes Probebeet von derselben Grösse nur 127 Pf. kleiner Kartoffeln von 28 Pf. der ausgelegten gegeben hatte.

Im Jahre 1833 waren alle 3 Beete mit Sommerroggen besäet, und ich erhielt auf dem Beete Nr. 1 das 7½fache; auf dem Beete Nr. 2 das 8fache und auf dem Beete Nr. 3 das 6¾fache der Aussaat wieder.

In dem Frühlinge dieses Jahres liess ich nun eben diese Beete mit Weisshafer besäen, und erhielt dem Gewichte nach von dem Beete Nr. 1 das 6fache; von dem Beete Nr. 2 das 6¾fache, und von dem Beete Nr. 3 das 5¼fache Korn zurück.

Aus diesen Beobachtungen ergiebt es sich, dass a) die das Pflanzenwachsthum befördernde Kraft des Ziegelmehles in der Ackererde mehrere Jahre hinter einander fortdauert und b) dass sie am kräftigsten *in Verbindung mit organischem Dünger* wirkt.

B. Fortsetzung vorjähriger Versuche in dem Garten.

1) Die verschiedenen Gartenbeete, welche (s. Erdm. Journ. Bd. 18. S. 255) im Jahre 1832 mit einem Compost aus Torfabfall, Kalk, Ziegelmehl und Holzasche angedüngt waren, und Bohnen sowie Kohl- und Rübenarten von ausgezeichneter Güte getragen hatten, wurden am 10. und 20. April dieses Jahres sämmtlich mit Gartenerbsen, nämlich mit der Zwergfrüherbse, der gelben, 2 Fuss hohen Früherbse, der späten, 3 Fuss hohen grünen Erbse, der 5 Fuss hohen weissblühenden Zuckererbse und mit

der 6 Fuss hoch wachsenden französischen Runzelerbse belegt, und es geriethen sämmtliche Erbsensorten eben so gut als andere, die in vorjährig angedüngtes Feld ausgelegt waren. Man wird sich daher zweckmässig zubereiteter humussaurer Basen auch mit Vortheil bei der Gärtnerei bedienen können. Dass die Schnittpetersilie im vergangenen Jahre in dem auf die genannte Weise angedüngten Gartenlande nicht gerieth, ist wohl nur als Ausnahme zu betrachten und verdient fernere Untersuchungen.

2) Des Ziegelmehles bediene ich mich, so wie mehrere andere Gärtner der hiesigen Gegend nun fortdauernd als Einstreuungsmittel, und zwar in dem Maasse, dass im Verlauf von 3 Jahren in 3 Abschnitten der ganze Garten mit demselben versehen wird. Werden die Saamen in Furchen gelegt, so wird es in letztere eingestreuet. Sollen die Beete besäet oder bepflanzt werden, so wird es nach dem Umgraben gleichförmig ausgestreuet und mit dem Rechen untergearbeitet. Auf 100 Quadratfuss Gartenland sind ohngefähr 10 Pfund Ziegelmehl (oder auch leichtgebrannter Thon) zu verwenden.

3) Die von mir öfters angezeigte und durch Erfahrung bewährte Düngung der Gärten mit Knochenmehl und knochenmehlhaltigen Composts (s. u. a. Erdm. Journ. Bd. 1. S. 25) habe ich aufgeben müssen, weil dieses Mehl leider immer noch nicht in Sachsen im Grossen bereitet wird, und die Bereitung im Kleinen zu mühsam und zu kostspielig ist. Möchte doch in Sachsen an einem Orte, wo es an bewegender Kraft nicht fehlt, eine Knochenmühle nach der Art der englischen bei Hull, angelegt werden; dann würden die Knochenabfälle wenigstens hinreichen, die Gärtnerei kräftig zu unterstützen, wenn auch ihre Quantität für den Ackerbau nicht ausreichen sollte. Dasjenige Knochenmehl, welches einige chemische Fabriken als ein solches anbieten, ist nur der Knochenrückstand, aus welchem man durch Salzsäure und durch Wasserdampf die Gallerte und das Fett ausgezogen hat; also nur phosphorsaurer Kalk, welcher zwar auch bekanntlich die Vegetation befördert, allein doch keineswegs dem

eigentlichen Knochenmehl mit seinem reichlichen Gehalte an organischer Substanz gleich zu schätzen ist.

C. Neue Versuche auf dem Felde.

1) *Wiederholung des Hanfanbaues durch Andüngung des Ackers mit Pferdemist, Knochenmehl und Kochsalz.*

Am Schlusse der Mittheilung meiner vorjährigen agronomischen Versuche in Erdm. Journ. Bd. 18. S. 255 bemerkte ich, dass der Hanf in vorgenanntem Düngergemenge ausgezeichnet gut gerieth. Die ebendaselbst bezeichneten weiblichen Hanfpflanzen liess ich, da die Witterung des Herbstes noch sehr günstig war, bis zum 30. October im Lande stehen und erhielt eine hinlängliche Menge von reifen Saamen.

Es schien mir eine genaue Wiederholung dieses Versuches mit irgend einer andern Andüngung des Ackers aus mehreren Ursachen für die hiesige Umgegend wichtig zu sein. Es wäre nämlich erstlich für die erzgebirgische Landwirthschaft ein groser Gewinn, wenn der Anbau des Hanfes, welchen man zum Gebrauche bei dem Bergbau bis jetzt nur von auswärts bezieht, in hiesiger Gegend selbst könnte betrieben werden. Eine der Hauptursachen der Unterlassung des Hanfbaues im Erzgebirge mag wohl die sein, dass es zum Theil an der Tiefe einer guten Ackerkrume fehlt *). Liegt diese nur dünn über einem Untergrunde von sogenanntem Gems (d. i. in halber Verwitterung begriffenem Gneus), so kann die gern in die Tiefe gehende Wurzel des Hanfes sich nicht vollkommen entwickeln, und die Pflanze bleibt zurück. Da es aber auch mitunter in hiesiger Gegend Aecker giebt, deren 4 bis 6 Zoll dicke Oberkrume auf Lehmgrunde ruhet, so erscheint der Hanfbau in einem solchen in Verbindung mit der Anwendung zweckmässiger Düngung nicht unausführbar. S. 256 des Erdm. Journ. B. 18 habe ich bereits angeführt, dass ich ein solches Stück Acker mit 4 Zoll Oberkrume bei dem vorjährigen Versuche anwen-

*) Einige unserer erzgebirgischen Landwirthe säen etwa ein Beet Hanf in die Mitte oder an die Westseite (Wetterseite) der Kohläcker, und behaupten, dass dadurch die Schmetterlinge abgehalten werden und der Kohl raupenfrei bleibe.

dete. Eine zweite Veranlassung zu der Wiederholung war die, um zu prüfen, ob die Annahme einiger Landwirthe: dass die Düngung mit Pferdemist allein dem Hanfbaue sehr zuträglich sei, sich bestätige. Wenn ich nun dieser Düngung noch Knochenmehl und ein weniges von Kochsalz zusetzte, so geschahe dieses in der Absicht, dem Hanfe ausser dem organischen Nahrungsstoffe des Knochenmehles noch phosphorsauren Kalk und Chlornatrium als bildende Bestandtheile in grösserer Menge, als diese meine Ackererde enthält, zuzuführen.

Ich liess zu der Anstellung der diessjährigen Versuche 3 Probebeete auf dem Acker, jedes von 120 Quadratfuss Fläche, herstellen.

Nr. 1 erhielt zur Düngung ½ Centn. = 55 Pfund strohärmen Pferdemist. Nachdem dieser untergepflügt war, wurden auf das Beet, wie im vorigen Jahre, 10 Pfund selbst bereitetes Knochenmehl und 10 Loth Kochsalz ausgestreuet und mit 2½ Loth darauf gesäetem Hanfsaamen gut untergeegget.

Nr. 2 wurde mit 55 Pfund gewöhnlichem Kuhmist als Gegenprobe versehen.

Nr. 3 wurde ohne allen Dünger vorgerichtet. Die Beete waren alle 3 auf einem Acker, welcher im Jahre 1831 angedüngt und Kartoffeln, Roggen und Hafer getragen hatte, angelegt.

Ich liess dieselben am 20. April d. J. besäen. Der Saamen ging auf allen 3 Beeten gleichzeitig den 3. May auf, und in den ersten Wochen des Wachsthums der Pflanzen zeigte sich kein sehr merklicher Unterschied des Standes der jungen Pflanzen. Bald aber zeigte sich derselbe sehr merklich, und vorzüglich blieb der Hanf des Beetes Nr. 3 sehr zurück. Dieser Unterschied wurde um so wahrnehmbarer, als die Vegetation fortschritt. Da es den Pflanzen, bei der mehrere Male, vorzüglich im Juni und Juli, Statt findenden Trockniss, an Feuchtigkeit mangelte, so liess ich sie mit Quellwasser *), welches einer Wiese in der Nähe der Aecker entspringt, begiessen. Ich wendete dieses, zwar im Grossen nicht zulässige, Hülfs-

*) Dieses Quellwasser gehört unter diejenigen hiesiger Gegend, welche eine geringe Menge Kohlensäure enthalten und reich an Sauerstoff sind (s. Erdm.-Schweigg. *Journal für praktische Chemie* Bd. 1. S. 104).

mittel an, um meine Pflanzen bei dieser Probe zur möglichsten Ausbildung zu bringen.

Am 30sten August war bei Besichtigung der Beete folgender Unterschied wahrnehmbar: Die männlichen Hanfpflanzen fingen an nahe am Boden abgestorbene Blätter zu zeigen; die weiblichen waren noch frischer und trugen noch unreife Saamen.

1) Auf dem Beete Nr. 1 hatte der Hanf eine Höhe von 7 bis 8½ Fuss erreicht, und alle Pflanzen zeigten sich von kräftigem Wuchs.

2) Auf dem Beete Nr. 2 waren die Pflanzen 6 bis 7 Fuss hoch.

3) Auf dem Beete Nr. 3 standen ziemlich dünn nur 3 bis 3½ Fuss hohe Pflanzen, und beinahe die Hälfte derselben war sehr dürftig zurück geblieben.

Um diese Verschiedenheit der Hanfpflanzen noch bestimmter nachzuweisen, liess ich die *grösste männliche Pflanze* eines jeden Beetes ausziehen, und wog dieselbe mit sammt der Wurzel.

Die Pflanze von dem Beete Nr. 1 hatte, frisch aus dem Acker genommen, das ausserordentliche Gewicht von 2 Pfund 15 Loth, bei einer Höhe von 8 Fuss 9 Zoll leipz. Maass. Die Pflanze von dem Beete Nr. 2 wog 1 Pfund 9 Loth und hatte die Länge von 7 Fuss.

Die Pflanze von dem Beete Nr. 3 wog nur 11 Loth, bei einer Länge von 3 Fuss 7 Zoll. Im Ganzen genommen konnte man den Ertrag dieser Beete als vortrefflich, etwas mehr als mittelmässig und als schlecht bezeichnen.

Die gewogenen Pflanzen stehen im hiesigen Laboratorio der *königlichen* Bergakademie zur Besichtigung aufbewahrt in dem Vorhause. Die männlichen Pflanzen habe ich, nebst einem Theile der weiblichen, der Thauröste übergeben, und den Rest der weiblichen zu vollkommener Sommerreife stehen lassen. Vermöge des so günstigen Ausfallens dieser Versuche fordere ich erzgebirgische Landwirthe auf, diesen Hanfbau ihrer Aufmerksamkeit zu würdigen. Ich selbst werde mir im künftigen Jahre ein eigenes grösseres Hanfbeet dieser Art anlegen, und auf demselben Beete mehrere Jahre hinter einander mit derselben Düngung Hanf zu ziehen bemüht sein.

2) Versuch über die Anwendung der humussauren Basen auf dem Acker.

Da sich, wie wir im Vorigen bei der Mittheilung der Gärtnereiversuche gesehen haben, eine, humussaure Basen enthaltende Mischung bei der Erziehung von Gartengewächsen als Düngmittel bewährt hatte, so ging ich nun zu der Prüfung dieses Hülfsmittels bei dem Feldbau über.

Ich verwendete zu der Bereitung des humussauren Composts den Torfabfall, welcher sich bei dem Gebrauche des Hartmannsdorfer Brauntorfes als Brennmaterial in meinem Hause auf dem Vorrathsplatze erzeugt, und liess ihn durch ein grobes Drathsieb werfen.

Von diesem Torfabfall liess ich 20 Cub. Fuss, welche 307 Pfund wogen, mengen mit

30 Pfund Kalkmehl (Kalkhydrat),
30 Pfund Ziegelmehl und mit
20 Pfund Asche des Fichten- und Buchenholzes.

Dieses Gemenge wurde zu Michaelis 1833 in meinem Hofe als Beet ausgebreitet, gehörig angefeuchtet und während des Winters öfters umgeschaufelt.

Zur Aufnahme dieses Composts hatte ich bereits im Herbste ein Stück Brachacker hacken und im Frühling durch Pflug und Egge gehörig vorrichten lassen.

Ich liess von diesem Ackerlande ein Beet von 1570 Quadratfuss Fläche abstecken und das Torfcompost am 24sten April 1834 gleichförmig auf dasselbe ausstreuen und leicht unterpflügen und eggen. Es waren daher auf den Quadratfuss 8 Loth des trockenen Düngmittels zu rechnen.

In dieses Beet wurden sodann am 25. April

1) von *Kartoffelsorten*: a) die Lerchen-Kartoffel, b) die frühe Jacobi-Kartoffel und c) die Mandel-Kartoffel ausgelegt. Der übrige Theil des Beetes wurde
2) mit isländischer Kohlrübe (ächter Rutabaja) und
3) mit gewöhnlichen weissen Kohlrüben am 10ten Juni bepflanzt.

Alle diese Brachgewächse *gediehen vollkommen so gut*, als auf andern mit Mist gedüngten Feldern, und es gaben die Lerchen-Kartoffeln das 9fache, die Jacobi-Kartoffeln das

10½fache und die Mandel-Kartoffeln das 8⅞fache des Gewichtes der Aussaat in mehrentheils völlig ausgebildeten Knollen wieder. Die Stücke der Rutabaja wogen zwischen 1 Pf. 7 Loth und 1 Pf. 10 Loth, und die der Kohlrüben zwischen 23 und 25 Loth. Alle Gewächse erschienen gesund, und zeigten sich von reinem guten Geschmack. Von Kartoffeln erhält man nun hier wohl zuweilen, je nachdem die Sorten sind, das 10- und 12fache der Auspflanzung wieder. Da es aber bekanntlich hier in dem Spätsommer oft an Regen fehlte, so war überhaupt der Kartoffelertrag nur mittelmässig. Das in Rede stehende Probebeet wird in diesen Tagen mit Winter-Roggen besäet und der weitere Erfolg im künftigen Jahre mitgetheilt werden. Auf meine Veranlassung wird auch der Landwirth Herr Zehl, in Friedeburg bei Freiberg, ein Compost nach obiger Vorschrift herstellen, und im künftigen Frühlinge Sommerroggen durch dasselbe zu erbauen versuchen.

3) *Fortsetzung der Anwendung des Ziegelmehles zur ersten Andüngung.*

Nach allen bisherigen Erfahrungen und in mehreren Bänden des oft angeführten Erdmann'schen Journals gegebenen, Mittheilungen konnte ich es nun wagen, die neue Andüngung der Aecker mit Viehdünger auf die Hälfte zurück zu führen, und das fehlende des Düngers durch Ziegelmehl zu ersetzen.

Ich habe daher in diesem Frühlinge einen dresdn. Scheffel Kornaussaat Haferstoppelfeld mit 8 zweispännigen Fudern eines aus Pferde-, Rindvieh- und Schweinedünger nebst Abtrittsmist zusammengesetzten Mistes, und 12 dresdn. Scheffel Ziegelmehl andüngen, und 9 Scheffel verschiedener Sorten Kartoffeln in dieses Feld auslegen lassen. Ich bin mit dem Ausfall der Kartoffelerndte völlig zufrieden, und lasse Anfangs October Winterroggen als zweite Frucht auf dieses Stück Akker aussäen. Die Vergleichung des Ertrages konnte ich mit Nachbarfeldern, welche mit Dünger auf die gewöhnliche Art angedüngt waren, anstellen. Auch auf diesen wurde durchschnittlich nur das 8fache der guten Kartoffelsorten erbauet.

4) Schliesslich führe ich noch an, dass das jährlich in meinem Hause erzeugte Quantum eines Gemenges von *Stein-*

kohlen-Torfasche mit so wenig Holzasche, als durch das Anzündholz entsteht, gemischt, sich fortwährend als ein Verbesserungsmittel schlechter Wiesen auszeichnet, und dass der bei der Fabrikation der Stärkzuckerweine abfallende Gips mit 2 p. C. Kochsalz gemengt vortheilhaft zum Ausstreuen auf den Klee verwendet wird.

II.

Ueber die Veränderungen, welche die Luft durch das Keimen und durch die Gährung erleidet,

von

THÉODORE DE SAUSSURE.

(Biblioth. univers. Juin 1834. p. 113.)

§. 1. Die Versuche über das Keimen im Wasser und in der Luft in verschlossenen Gefässen geben genauere und dem Naturzustande entsprechendere Resultate als die mit schon entwickelten Pflanzen. Diese Pflanzen leiden durch die Trennung von der vegetabilischen Erde, in welcher sie wachsen und sich ernähren. Setzt man sie unter eine Glocke, so verkümmern sie durch den Einfluss einer zu feuchten Atmosphäre und der Sonnenhitze; die Saamenkörner aber, welche man im Schatten und in der Feuchtigkeit keimen lässt, befinden sich unter einem Recipienten in einer angemessenen Atmosphäre aus reinem Wasser und der Luft; sie schöpfen aus ihren Cotyledonen die zu einer raschen Entwickelung, wie man sie bei schon fertig gebildeten Pflanzen nicht erhält, dienenden Nahrungsstoffe.

Die Gelehrten, die über die Veränderungen, welche die keimenden Saamenkörner in der Luft hervorbringen, Untersuchungen angestellt haben, stimmen alle der Meinung bei, dass die Körner den Sauerstoff der Luft zerstören und Kohlensäure bilden; über die Resultate dieser zwei Wirkungen sind sie aber nicht einig. Scheele*) hat Versuche mit Erbsen angestellt und gefunden, dass das Keimen das Volumen der Luft

*) Abhandlung von der Luft und vom Feuer.

nicht verändere, und dass der verzehrte Sauerstoff der gebildeten Kohlensäure gleich sei; meine Beobachtungen*) hatten dasselbe Resultat gegeben; Ellis**) fand, bei Anwendung derselben Körner, dass das Verschwinden des Sauerstoffs der Luft grösser sei, als die Bildung von Kohlensäure. Man hat diesen Verhandlungen einige Wichtigkeit beigelegt, denn, den letzteren Versuchen zufolge, würde der Sauerstoff mit dem Saamenkorne in Verbindung eingehen, während er nach den ersteren nur bestimmt zu sein scheint, um dem Korne Kohlenstoff zu entziehen.

Aus dem Detail dieser Beobachtungen ersieht man, dass, wenn das Saamenkorn den Sauerstoff aufnimmt, dieses nur, im Verhältniss mit der Bildung von Kohlensäure, in geringem Maasse geschieht.

§. 2. Ich werde zuerst eine kurze Uebersicht meiner über diesen Gegenstand angestellten Versuche geben, ohne durch eine Beschreibung von Apparaten und durch numerische Details die Uebersicht der Resultate zu erschweren. Diese Beobachtungen, welche auf viel genauerem Wege gemacht worden sind, als die früheren, zeigen, dass man aus dem Keimen in atmosphärischer Luft nicht eine allgemeine Regel für die Zerstörung von Sauerstoff und die relative Bildung von Kohlensäure für alle Saamenkörner ziehen kann. Bei einigen, wie beim Weizen und Roggen, scheint die gebildete Kohlensäure dem verzehrten Sauerstoff-Volumen gleich zu sein; bei andern, wie bei den Bohnen (haricots), ist die Menge der gebildeten Kohlensäure grösser, wieder bei anderen ist das Umgekehrte der Fall. Diese entgegengesetzten Wirkungen kann man auch bei demselben Korne beobachten, wie bei den Bohnen (fèves), Lupinen, je nach der mehr oder weniger vorgeschrittenen Epoche des Keimens. In der ersten Epoche ist die Bildung der Kohlensäure beträchtlicher, als die Sauerstoffkonsumtion; in der zweiten ist diess umgekehrt. Man sieht wohl ein, dass im Fall, wo dasselbe Korn, bei verschiedenen successiven Epochen, entgegengesetzte Resultate zeigt, es eine

*) Recherches chimiques sur la végétation, p. 7.

**) An inquiry into the changes induced on atmosph. air by germination, p. 15.

Zwischen-Epoche geben muss, wo die Sauerstoff-Konsumtion der Bildung von Kohlensäure gleich ist. Auf diese Weise lassen sich die Widersprüche der verschiedenen Gelehrten erklären, welche bei ihren Beobachtungen die Umstände, unter welchen diese Statt gefunden, nicht beschrieben haben.

§. 3. Die so eben angeführten und durch ihre Abweichungen merkwürdigen Resultate beziehen sich auf das Keimen in atmosphärischer Luft; sie zeigen nicht mehr diese Abweichung, wenn das Keimen in fast reinem Sauerstoffgase vor sich geht; in diesem Falle ist die Konsumtion dieses Gases durch die vorhin angeführten Körner immer beträchtlicher als die Bildung der Kohlensäure.

Ehe ich zur Betrachtung der Ursache der hauptsächlichsten Verschiedenheit, welche diese beiden Atmosphären zeigen, schreite, muss ich noch bemerken, dass die durch Wasser aufgequellten Körner, wenn sie in reines Stickstoffgas gebracht werden, durch einen Anfang von Gährung, eine kleine Menge Kohlensäure entwickeln können, ohne dass sie dadurch die Fähigkeit, bei Berührung mit der Luft zu keimen, verlieren; sie verlieren diese nur durch eine im Stickstoffgase fortgesetzte Gährung.

§. 4. Der Unterschied zwischen den Wirkungen des Keimens in atmosphärischer Luft und in Sauerstoffgas scheint von den Wirkungen, welche aus der freiwilligen Zersetzung mehrerer organischen Substanzen unter Einfluss des Wassers hervorgehen, abzuhängen. Diese Substanzen entwickeln dann in den von sauerstoffleeren Mitteln die beiden Elemente der Kohlensäure, während sie nur den Kohlenstoff*) dieser Säure in einer Atmosphäre von Sauerstoff fahren lassen.

*) Es lassen sich Beispiele anführen, welche dieser Regel zu widersprechen scheinen, aber durch eine genauere Prüfung doch mit ihr übereinstimmen. Vier Erbsen, welche im trockenen Zustande ein Gramme wogen, und durch siebentägiges Liegen unter Wasser ihre Fähigkeit zu keimen verloren hatten, wurden aus dem Wasser genommen, und acht Tage lang in einer Atmosphäre von 200 C. C. Inhalt, bestehend aus gleichen Theilen Sauerstoff und Stickstoff, über Quecksilber abgesperrt, liegen gelassen. Diese Erbsen veränderten das Volumen der Gase nicht merklich; sie konsumirten 72 C. C. Sauerstoff, und ersetzten diesen durch 72 C. C. Kohlensäure. Der-

Die entgegengesetzten Wirkungen, welche durch die Entwickelungen desselben Saamenkornes in atmosphärischer Luft erzeugt werden, kann man auf die eine oder die andere der vorhin angegebenen Bedingungen beziehen; fängt das Saamenkorn an sich zu öffnen, so kommt es zu wenig mit dem Sauerstoffe der Luft in Berührung, als dass es dem Einflusse des reinen Stickstoffgases, wodurch es die beiden Elemente der Kohlensäure entwickelt, entzogen würde; entwickelt sich das Saamenkorn aber weiter, so bietet es der Luft eine hinreichende Oberfläche dar, und verhält sich darin eben so, wie im Sauerstoffe. Diesen Betrachtungen zufolge, und unter Berücksichtigung der Bestandtheile des Saamenkornes, welche nicht allgesammt zu seiner Entwickelung nothwendig sind, kann man annehmen, dass, bei allen Keimungsprocessen, welche ich vorgenommen habe, sowohl mit reinem Sauerstoffgase als mit atmosphärischer Luft, Sauerstoffgas gebunden werde; dass diess aber in der Luft nicht immer merklich sei, weil die Saamenkörner in diesem Falle Sauerstoff in der entwickelten Kohlensäure verloren haben, deren beide Elemente sie dann hergeben.

§. 5. *Absorption des Stickstoffgases beim Keimen.* Alle Versuche, welche ich mit in atmosphärischer Luft keimenden Körnern gemacht habe, zeigen, dass sie deren Stickstoff in grösserem oder geringerem Maasse vermindern. Diese manch-

selbe Versuch wurde in einer Atmosphäre von gleichen Theilen Sauerstoff und Kohlensäure vorgenommen; die Erbsen, im Widerspruche mit der angegebenen Regel und den vorigen Resultaten, vermehrten diese Atmosphäre um 11 C. C.; sie hatten 28 C. C. Kohlensäure gebildet und nur 17 C. C. Sauerstoff verzehrt. In diesem letzten Falle begannen die Körner sich mit Kohlensäure zu schwängern, welche, indem sie den Zutritt des Sauerstoffs abhielt, aus denselben die beiden Elemente der Kohlensäure entwickelte, ohne die Körner gänzlich dem Einfluss des Sauerstoffs zu entziehen. Das Gähren unter Wasser, dessen Oberfläche mit der Luft in Berührung stehet, liefert analoge Resultate, oder zum Theil denen ähnliche, welche durch das Gähren ohne Zutritt der Luft erzeugt werden. Wasserstoffgas entsteht durch eine ohne Luftzutritt vor sich gehende Gährung. Dasselbe lässt sich über die Bildung des Alcohols sagen. Ich abstrahire von der unendlich kleinen Menge Sauerstoffgas, welche zur Einleitung der beginnenden Gährung erforderlich ist.

mal sehr bedeutende Verringerung ist andere Male wieder so gering, dass sie mit den Beobachtungsfehlern zusammen zu fallen scheint; die Beständigkeit der Resultate setzen uns aber über die Wirklichkeit dieser Absorption ausser allem Zweifel.

Man könnte glauben, diese Absorption wäre einzig und allein die Wirkung einer, von der Porosität herrührenden Einsaugung. Man muss aber bemerken, dass diese nur zum Theil dazu beiträgt, weil das keimende Saamenkorn, nach einem mehrtägigen Liegen an der Luft, oder während einer zur Sättigung mit Stickstoff hinreichenden Zeit doch nicht aufhört, dieses Gas zu absorbiren; man kann aber annehmen, dass die Porosität theilweise zu dieser Festhaltung beitrage, weil die Saamenkörner, die ich untersucht habe, keinen Stickstoff in einer Atmosphäre absorbiren, worin der Sauerstoff in grösserem Maasse vorhanden ist, als in der atmosphärischen Luft. So zeigt sich diese Condensation nur in geringem Grade bei Erbsen, welche, in einer aus gleichen Theilen Sauerstoff und Stickstoff bestehenden Atmosphäre keimen. Man weiss aber, dass bei Absorptionen, welche von der Porosität herrühren, die Gegenwart eines Gases die Condensation eines andern Gases zum Theil verhindert. Verbinden wir diese Bemerkung mit der ersteren, so dürfen wir die Wirkung der Porosität nur als eine, die Festhaltung des Stickstoffs durch das keimende Saamenkorn befördernde Nebenwirkung ansehen.

Ich habe gefunden, dass einige in Gährung befindliche Pflanzensubstanzen Stickstoff aus der sie umgebenden Luft absorbiren; von dieser Art sind Erbsen, denen ihre Fähigkeit zu keimen durch längeres Liegen unter Wasser entzogen worden war. Obgleich die Saamenkörner, welche ich in der Luft keimen liess, nicht zu leiden schienen, so werde ich mich über diesen Gegenstand doch nicht näher einlassen, weil es immer unmöglich ist, bei einer lebenden Pflanze die Wirkungen ihrer Vegetation, von denen einer Gährung, welche nur in solchen Theilen, die unserer Aufmerksamkeit entgehen, Statt finden kann, zu unterscheiden.

Ohne Zweifel wird man den Resultaten des Keimungsprocesses diejenigen der Vegetation der belaubten Pflanzen, wo die Absorption des Stickstoffs nicht wahrgenommen worden, entgegenstellen. Obgleich aber diese Absorption dabei gewiss

zu schwach ist, als dass sie von Einfluss auf die ganze Entwickelung der Früchte der Pflanze sein könnte, so muss sie doch, in Bezug auf die belaubten Pflanzen, bis zu einem gewissen Punkte unentschieden bleiben; erstens, weil in verschlossenen Gefässen die belaubten Pflanzen weniger kräftig sind, als die keimenden Saamenkörner, wie ich es schon früher gesagt habe; zweitens, weil die Gestalt der Gefässe in welchen die Keimungsversuche vorgenommen wurden, es gestattete, jede Volumsveränderung in der Keimungsatmosphäre zu bestimmen, was nicht möglich war bei den geräumigen Apparaten, welche zu den Versuchen mit den meisten belaubten Pflanzen dienten; drittens, weil sie in ihrem Innern eine grosse Menge Luft zurückhalten, deren Modifikationen nicht zu bestimmen sind.

§. 6. *Verfahren bei den Versuchen über das Keimen.* Ehe ich die Saamenkörner in die mit Luft gefüllten Gefässe brachte, liess ich sie 24 Stunden lang in ihrem 4- bis 5fachen Volumen Regenwasser liegen. Sie absorbirten alles zum Keimen erforderliche Wasser; eine grössere Menge Wasser würde sie vom Zutritt der Luft abgehalten, und den Fehler, welcher durch die Absorption der Kohlensäure durch das Wasser entsteht, vermehrt haben. Die angewandten Körner zeigten während ihres Liegens unter Wasser keine Gasentwickelung.

Man muss, so gut als möglich, die Körner in dem Gefässe, wo sie keimen sollen, mit Luft umgeben; sind sie zu stark zusammengehäuft, so entbinden sie Kohlensäure, abgesehen von der, welche sie mit dem umgebenden Sauerstoff bilden. Die Bohnen (fèves), in Berührung mit Quecksilber, vergrössern auffallend ihre Atmosphäre durch diesen Ueberschuss von Kohlensäure. Um mit voluminösen Körnern zu experimentiren, z. B. mit Bohnen (fèves), Erbsen, Lupinen, setzte ich sie in eine locker gewundene Spirale von Platindraht, welche sich durch ihre Elasticität im Recipienten aufrecht erhielt. Dasselbe Resultat erhielt ich, indem ich die Körner (ohne Verletzung des Keimes) mit einer feinen Nadel durchstach, nachdem ich sie unter Wasser hatte aufquellen lassen, und dann in einen Platindrath einfädelte. Waren die Körner zu klein, um dieses aushalten zu können, so setzte

ich sie stellenweise auf die Wandungen des Gefässes, wo sie wegen ihres nassen Zustandes sitzen blieben.

Der Versuch muss beendigt sein, bevor noch die Hälfte des Sauerstoffs der Luft konsumirt ist, weil dann in einer durch das Keimen verdorbenen Luft die Körner nicht mehr dasselbe Verhältniss zwischen der Kohlensäure und dem verzehrten Sauerstoffe geben. Uebrigens erfordert die Untersuchung einer mehr verdorbenen Luft mittelst des Volta'schen Eudiometers einen Zusatz von Sauerstoff, wodurch die Operation complicirter und weniger genau wird.

Die Volumensveränderung, welche die Saamenkörner oft in einer Luft, worin sie keimen, hervorbringen, ist eine wichtige Erscheinung, die sich aber nicht immer in cylindrischen Gefässen, welche so kurz sind, als die, welche zum Auffangen eines Gases über Quecksilber dienen, beobachten lässt. Ich ersetzte diese letzteren durch umgestürzte Kolben mit graduirten Hälsen, weit genug, um die gekeimten Körner ohne Beschädigung der Würzelchen hindurch zu lassen. Ich bestimmte die Volumsveränderung, welche die Luft erlitt, in diesen zum Theil in Quecksilber tauchenden Hälsen, auf $\frac{1}{100}$ der zum Versuche angewendeten Luft.

Die Concretionen für die Temperatur und den Druck geschahen mit Wasser, mit Hülfe eines dem vorigen Apparate ähnlichen Manometers. Dieses Instrument war übrigens noch viel empfindlicher, da der Hals des Gefässes enger sein durfte.

Bei jedem Versuche verglich ich die zu gleicher Zeit durch die Analyse der atmosphärischen Luft erhaltenen Resultate mit denen der durch das Keimen verdorbenen Luft und nahm zu beiden Untersuchungen (mit dem Volta'schen Eudiometer) Wasserstoff aus demselben Gefässe. Das Resultat der Analyse der atmosphärischen Luft scheint nicht constant zu sein, weil die Umstände, unter denen die Versuche angestellt wurden, nicht immer dieselben waren.

Nachdem ich §. 2. die Veränderungen der Luft durch die verschiedenen Saamenkörner im Allgemeinen aus einander gesetzt habe, will ich nun die darauf Bezug habenden Versuche genauer beschreiben. Die Barometer- und Thermometer-Beobachtungen geben die mittlere Temperatur und Druck an, bei welchen das Keimen vor sich ging.

Keimen in atmosphärischer Luft.

§. 6. *Keimen, wobei die Sauerstoffkonsumtion der Bildung von Kohlensäure gleich ist.* — 21 in Wasser aufgeweichte Waizenkörner, in trockenem Zustande 1 Gramme wiegend, wurden 21 Stunden lang in einem verschlossenen Gefässe der Luft ausgesetzt. Nach Verlauf von 17 Stunden fingen die Körner an zu keimen. Thermometerstand 19° C., Barometer 725 M.

Die Atmosphäre der Waizenkörner enthielt:

a) Vor dem Versuche:		*b)* Nach dem Versuche:	
Stickstoffgas	148,84 C. C.	Stickstoffgas	148,32 Cub. Centim.
Sauerstoffgas	39,86 „ „	Sauerstoffgas	37,44 „ „
		Kohlensäure	2,47 „ „
	188,70 C. C.		188,23 Cub. Centim.

Die Atmosphäre des Getraides war um 0,47 C. C. vermindert worden: 2,47 C. C. Kohlensäure wurden gebildet und 2,42 C. C. Sauerstoff und 0,52 C. C. Stickstoff verzehrt.

Bei einem andern Versuche, mit gleicher Menge Körnern und Luft, wo die aufgeweichten Körner 48 Stunden lang sich in dieser Luft befanden, hatten sie Würzelchen von 16 Millimeter und Keime von 5 M. M., bei einer Temperatur von 22° C. getrieben. Das Volumen der Luft wurde während des Keimens nicht merklich verändert; es wurden gebildet: 12,2 C. C. Kohlensäure, und verzehrt: 12 C. C. Sauerstoff und 0,4 C. C. Stickstoff.

Ein Gramme trockener Roggen wurde nach dem Aufweichen in Wasser 48 Stunden lang in derselben Menge Luft wie oben eingeschlossen. Die Körner trieben Würzelchen von 2 bis 28 Millimeter. Thermometerstand 21° C., Barometer 733 Millim. Keine Volumsveränderung der Atmosphäre fand Statt. Die gebildete Kohlensäure betrug 16,5 C. C., die Konsumtion des Sauerstoffs betrug 16,2 C. C., die des Stickstoffs 0,26 C. C.

In den vorigen Versuchen ist der Unterschied zwischen der Sauerstoffkonsumtion und der Bildung der Kohlensäure zu gering, als dass er nicht von Beobachtungsfehlern herrühren sollte. Anders verhält es sich bei den folgenden Resultaten.

§. 7. *Keimen, wobei die Bildung der Kohlensäure grösser ist als die Sauerstoffkonsumtion.* — Drei getrocknete Bohnen (Phaseolus vulgaris, L.), von 1 Gramme Gewicht,

wurden, nachdem sie in Wasser aufgeweicht worden waren, 48 Stunden lang in atmosphärischer Luft eingeschlossen. Sie trieben Würzelchen von 5 bis 9 Millimeter, nachdem sie nach Verlauf von 24 Stunden zu keimen angefangen hatten. Thermometerstand, 19° C. Barom. 731 Millim.

Die Atmosphäre der Bohnen enthielt:

a) Vor dem Versuche:		*b)* Nach dem Versuche:	
Stickstoff	151,41 C. C.	Stickstoff	150,44 C. C.
Sauerstoff	40,24 „ „	Sauerstoff	31,26 „ „
	191,65 C. C.	Kohlensäure	9,53 „ „
			191,23 C. C.

Die Verminderung der Atmosphäre betrug 0,42 C. C., die Bildung der Kohlensäure 9,53 C. C., Sauerstoffconsumtion 8,98 C. C., verschwundener Stickstoff 0,97 C. C.

Fortsetzung des vorigen Keimungsprocesses. Die Bohnen, welche bei der vorigen Operation gekeimt hatten, wurden mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, und schnell in eine andere, gleich grosse Atmosphäre von reiner Luft gebracht. Sie blieben darin 48 Stunden lang, worauf sie Würzelchen von 16 bis 27 Millimeter getrieben hatten; das Volumen ihrer Atmosphäre hatten sie nicht verändert. Die Bildung der Kohlensäure betrug 15,94 C. C., die Consumtion des Sauerstoffs 15,13 C. C., des Stickstoffs 0,81 C. C.

Man sieht, dass, abgesehen vom angegebenen Resultate, die Bohnen fortgefahren haben, Stickstoff zu absorbiren, obgleich sie während der ersten Operation sich damit hätten sättigen können.

§. 8. *Keimen, wobei die Sauerstoffconsumtion grösser ist als die Bildung der Kohlensäure.* Vier getrocknete Bohnen (Faba vulgaris equina, D. C.), wiegend 1 Gramme, wurden nach dem Aufweichen in Wasser, 48 Stunden lang in Luft eingeschlossen. Sie trieben Würzelchen von 16 — 13 Millim., nachdem sie nach Verlaufe von 21 Stunden zu keimen angefangen hatten. Thermom. 22° C. Barom. 729 Millim.

Die Atmosphäre der Bohnen enthielt:

a) Vor dem Versuche:		*b)* Nach dem Versuche:	
Stickstoffgas	210,26 C. C.	Stickstoffgas	209,41 C. C.
Sauerstoffgas	56,29 „ „	Sauerstoffgas	44,38 „ „
	266,55 C. C.	Kohlensaures Gas	11,27 „ „
			265,06 C. C.

Diese Bohnen verminderten also ihre Atmosphäre um 1,49 C. C.; sie bildeten 11,27 C. C. Kohlensäure und consumirten 11,91 C. C. Sauerstoff und 0,85 C. C. Stickstoff.

§. 9. *Entgegengesetzte Resultate, welche dasselbe Korn in verschiedenen Epochen des Keimens gab.* Vier getrocknete Lupinenkörner (Lupinus albus, L.) wiegend 1,2 Gramme, blieben, nach dem Aufweichen in Wasser, 24 Stunden lang in einem Gefässe in atmosphärischer Luft eingeschlossen. Sie trieben Würzelchen von 2 bis 3 Millimeter. Therm. 17° C. Bar. 722 Millim.

Die Atmosphäre der Lupinen enthielt:

a) Vor dem Versuche:		*b)* Nach dem Versuche:	
Stickstoffgas	151,25 C. C.	Stickstoffgas	150,61 C. C.
Sauerstoffgas	40,1 „ „	Sauerstoffgas	36,7 „ „
		Kohlensaures Gas	4,23 „ „
	191,35 C. C.		191,54 C. C.

Diese Körner gaben 4,23 C. C. Kohlensäure und consumirten 3,4 C. C. Sauerstoff und 0.64 C. C. Stickstoff.

Fortsetzung dieses Keimungsprocesses. Die Lupinen, welche im vorigen Versuche gekeimt hatten, wurden schwach befeuchtet und in eine andere gleich grosse Atmosphäre von reiner Luft gebracht. Sie blieben darin 24 Stunden lang, nach Verlaufe derselben hatten sie Würzelchen von 6 — 12 Millim. Thermom. 19° C. Barom. 722 Millim. Die Verminderung der Atmosphäre betrug 1,19 C. C. Es wurden gebildet 5,88 C. C. Kohlensäure, und 6,57 C. C. Sauerstoff, und 0,5 C. C. Stickstoff wurden consumirt.

Weitere Fortsetzung dieses Keimens. Die gekeimten Lupinen wurden, wie früher, in eine neue Atmosphäre von Luft 24 Stunden lang eingeschlossen. Nach Verlaufe dieser Zeit zeigten sie Würzelchen von 15 bis 26 Millim. Thermom. 16°,5 C. Barom. 731 Millim. Die Verminderung der Atmosphäre betrug 2,75 C. C.; gebildete Kohlensäure, 8,54 C. C.; Sauerstoffconsumtion 10,68 C, C., Stickstoffconsumtion 0,61 C. C.

Man sieht, dass bei der ersten Epoche des Keimens, die Lupinen eine grössere Quantität Kohlensäure gebildet, als sie Sauerstoff verzehrt hatten, dass aber bei der Fortsetzung des Keimens das umgekehrte Verhältniss Statt fand.

Bei ähnlichen Versuchen zeigten die Bohnen (fèves) dasselbe entgegengesetzte Verhalten zwischen dem Anfange und der Fortsetzung der Keimung.

§. 10. *Die Saamenkörner verderben die Luft, in gleichem Zeitraume, in geringerem Maasse, wenn sie anfangen zu keimen, als wenn das Keimen schon weiter vorgerückt ist.* Das Keimen der Lupinen, §. 9., gab das erste Beispiel von diesem Resultate; hierzu füge ich noch das Keimen der Erbsen (Pisum sativum, L.) weil der Versuch von längerer Dauer war und mit denjenigen in Verbindung steht, welchen ich über den Gang der Wärmeveränderung beim Keimen dieser Körner angestellt habe *).

Vier trockene Erbsen von einem Gramme Gewicht, trieben, nach dem Aufweichen in Wasser, innerhalb 27 Stunden, Würzelchen von 1 bis 3 Millim., in einer Atmosphäre von 188 C. C. Luft. Thermom. 17°5. Barom. 731 Millim. Diese Atmosphäre wurde um 0,33 C. C. vermindert; es bildeten sich 5,76 C. C. Kohlensäure, und 5,22 C. C. Sauerstoff und 0,88 C. C. Stickstoff wurden verzehrt.

Dieselben gekeimten Erbsen wurden schwach befeuchtet und 21 Stunden lang, bei der vorigen Temperatur, einem gleichen Volumen Luft ausgesetzt. Nach Verlaufe dieser Zeit zeigten sie Würzelchen von 8 bis 13 Millim. Gebildete Kohlensäure 6,03 C. C.; Sauerstoffconsumtion 6,32 C. C., Stickstoffconsumtion 0,33 C. C.

Dieselben gekeimten Erbsen wurden wieder in eine neue Atmosphäre gebracht, unter denselben Umständen wie vorhin. Nach 21 Stunden hatten sie Würzelchen von 18 — 24 Millim. gebildete Kohlensäure 8,4 C. C.; Sauerstoffconsumtion 8,1 C. C.; Stickstoffconsumtion 0,68 C. C.

Diese Versuche wurden während der vier folgenden Tage, mit Beibehaltung derselben Zeiträume, fortgesetzt; jedesmal waren die Luftveränderungen ungefähr den vorigen gleich. Der Hauptunterschied bestand nur in einer geringeren Stickstoffabsorption. Am siebenten Tage hatten die Erbsen Würzelchen von 37 bis 67 Millim., und grüne Blättchen von 24 Millim;

*) Mém. de la Soc. de Phys. et d'Hist. nat. de Genève, T. VI partie I, p. 248.

sie gaben in den letzten einundzwanzig Stunden 8,52 C. C. Kohlensäure und consumirten 8,48 C. C. Sauerstoff und 0,17 C. C. Stickstoff.

Keimen im Sauerstoffgase.

§. 11. Die Saamenkörner keimen schneller im Sauerstoffgase als in atmosphärischer Luft; der Unterschied ist jedoch sehr klein, und man kann ihn nur durch gleichzeitig angestellte Beobachtungen auffinden, so wie durch eine mittlere Beobachtung der Entwickelung der Saamenkörner, welche man zu dieser Vergleichung anwendet.

Vier trockene Erbsen, wiegend ein Gramme, wurden, nach dem Aufweichen im Wasser, 48 Stunden lang in Sauerstoffgas eingeschlossen. Thermom. 20°,5 C. Barom. 733 Mill. Derselbe Versuch wurde gleichzeitig in atmosphärischer Luft vorgenommen.

Nach Verlaufe von achtzehn Stunden waren die Würzelchen der Erbsen im Sauerstoffgase, im Mittel zwei Millimeter lang, während die Würzelchen der Erbsen in atmosphärischer Luft kaum sichtbar wurden. Am Schlusse des Versuches waren die Würzelchen im Sauerstoffgase 15 bis 23 Millimeter lang, die in atmosphärischer Luft nur 12 bis 19 Millim.

A. Die Sauerstoffatmosphäre enthielt:

a) Vor dem Versuche:		*b)* Nach dem Versuche:	
Sauerstoffgas	194,7 C. C.	Sauerstoffgas	178,0 C. C.
Stickstoffgas	4,8 „ „	Kohlens. Gas	15,0 „ „
	199,5 C. C.	Stickstoffgas	4,7 „ „
			197,7 C. C.

B. Die Atmosphäre der gewöhnlichen Luft enthielt:

a) Vor dem Versuche:		*b)* Nach dem Versuche:	
Stickstoffgas	161,2 C. C.	Stickstoffgas	160,17 C. C.
Sauerstoffgas	43,1 „ „	Sauerstoffgas	31,23 „ „
	204,3 C. C.	Kohlens. Gas	11,70 „ „
			203,10 C. C.

Man sieht, dass die Erbsen in der Sauerstoffatmosphäre 16,7 C. C. Sauerstoff verzehrten und 15,0 C. C. Kohlensäure bildeten, während sie in der Atmosphäre der gewöhnlichen Luft nur 11,87 C. C. Sauerstoff verzehrten, was von dem Volumen der

gebildeten Kohlensäure nicht merklich abweicht. In der atmosphärischen Luft absorbirten sie 1,04 C. C. Stickstoff.

Keimen des Waizens. Ein Gramme trockener Waizen wurde auf dieselbe Weise wie die Erbsen beim vorigen Versuche behandelt. Nach 48 ständigem Verweilen im Sauerstoffgase zeigten sich Würzelchen von 20 Mill., Sauerstoffconsumtion 15,6 C. C., gebildete Kohlensäure 14,7 C. C. Bei einem gleichzeitig angestellten Versuche in atmosphärischer Luft waren die Würzelchen 16 Mill. lang; die gebildete Kohlensäure betrug 12,2 C. C., die Sauerstoffconsumtion 12,0 C. C., die Stickstoffconsumtion 0,3 C. C.

Keimen der Bohnen. Ein Gramme getrocknete Bohnen (fèves), wie vorhin behandelt, und 24 Stunden lang in Sauerstoffgas eingeschlossen, verzehrten beim Beginnen des Keimens 4,1 C. C. von diesem Gase, und bildeten 3,79 C. C. Kohlensäure; in der atmosphärischen Luft (in derselben Zeit) zeigte sich ein entgegengesetzter Unterschied, denn es wurde 2,23 C. C. Sauerstoff verzehrt, 2,77 C. C. Kohlensäure gebildet, und 0,5 C. C. Stickstoff absorbirt. Im §. 8. haben wir gesehen, dass, bei fortgesetztem Keimen dieses Saamens in atmosphärischer Luft, eine grössere Quantität Sauerstoff verzehrt wird, als sich im Verhältnisse Kohlensäure bildet; derselbe Fall fand in noch höherem Grade bei dem fortgesetzten Keimen derselben im Sauerstoffgase Statt.

Drei Bohnen (haricots), wiegend zusammen 1 Gramme, wurden nach dem Aufweichen in Wasser, 72 Stunden lang in Sauerstoffgas eingeschlossen; sie trieben Würzelchen von 11 bis 13 Millim., verzehrten 13,5 C. C. Sauerstoffgas und bildeten 13,1 C. C. Kohlensäure, Thermometerstand 16° C. Wir haben im §. 8. gesehen, dass der Unterschied dieser Gase in atmosphärischer Luft im umgekehrten Verhältnisse Statt fand. Diese beiden Atmosphären zeigten dieselbe Volumsveränderung, weil das Aufnehmen von Sauerstoff in reinem Sauerstoffgase, in der atmosphärischen Luft durch die Absorption von Stickstoff compensirt wurde, indem der verzehrte Sauerstoff die überschüssige Kohlensäure verminderte.

In Folge dieser Resultate muss man annehmen:

1) dass alle zu den vorigen Versuchen angewendeten Saamenkörner beim Keimen Sauerstoff festhalten oder ab-

sorbiren, sowohl im reinen Sauerstoffgase als in atmosphärischer Luft, aber dass man diese Absorption in der Luft nicht immer bemerken kann, weil sie durch den in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff verdeckt wird, welche erstere durch den Einfluss des Stickstoffes der Luft entwickelt wird;

2) dass sie aus der atmosphärischen Luft Stickstoff absorbiren.

Absorption von Stickstoff beim Gähren.

§. 12. Ich habe gezeigt, §. 5., dass mehrere Pflanzensubstanzen, bei ihrer freiwilligen Zersetzung an der Luft, Stickstoffgas absorbiren. Man kann diese Absorption, schon vermöge indirekter Betrachtungen, voraussehen, so z. B., dadurch, dass Pflanzen sich auf einem Boden beständig erhalten, welcher als Dünger nur die theilweisen Ueberreste ihrer eigenen Vegetation empfängt. Da diese Pflanzen während ihrer Lebenszeit keinen Stickstoff zu absorbiren scheinen, und durch die Winde, den Regen, die Aerndten, das öftere Aushauchen dieses Gases, Verluste erleiden, so darf man glauben, dass der Stickstoff aus der Luft, bei der Zersetzung der Ueberbleibsel der Pflanzen, verzehrt werde, welche, indem sie sich in Humus verwandeln, selbst ein stickstoffreicheres Nahrungsmittel geben, das durch die Wurzeln wieder aufgenommen wird.

Vaudin *) schrieb den Geruch nach salpetriger Säure, der sich manchmal aus gewissen Extrakten und todten Pflanzentheilen entwickelt, dem Stickstoff der atmosphärischen Luft zu, er bewies aber nicht, dass dieser Stickstoff, ehe er sich als salpetrige Säure zeigt, in diesen Pflanzen in keiner andern Verbindung vorhanden sei, und dieses Aushauchen blos vom Stickstoffe der atmosphärischen Luft herrühre. Wenn die Gegenwart der Luft zur Bildung der salpetrigen Säure erforderlich ist, so muss man eher die Entstehung derselben durch die Verbindung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft mit dem in der Pflanze präexistirenden Stickstoffe, als aus dem atmosphärischen Stickstoffe zu erklären suchen. Es ist auch allgemein angenommen, dass es dieser atmosphärische Stickstoff nicht

*) Observations relatives à l'action du gaz azote sur les végétaux. Journ. de Chimie médicale, 1833, p. 321 et 466.

ist, welcher zu der Bildung des Salpeters bei der künstlichen Salpetererzeugung *) beiträgt, weil dazu immer die Gegenwart stickstoffhaltiger organischer Substanzen erforderlich ist, deren Einwirkung darin zu bestehen scheint, dass sie ihren Stickstoff mit dem Sauerstoffe der atmosphärischen Luft verbinden. Diese Erklärungsart ist jedoch nicht mehr erwiesen als die erstere, denn es ist wohl möglich, dass die stickstoffhaltige organische Substanz nur nöthig sei, um als Nahrungsstoff zu wirken, welche Funktion doch immer ein stickstoffhaltiger organischer Körper versieht.

Da die Absorption von Stickstoff beim Gähren bis jetzt auf keiner direkten Beobachtung beruht, so werde ich die Resultate auseinandersetzen, welche ich hauptsächlich durch das Gähren von Erbsen in Gemengen von Stickstoff mit Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlensäure erhalten habe. Die ersteren Gasarten wählte ich, weil sie als Hauptbestandtheile unserer Atmosphäre vorkommen, die letzteren als Produkte der Gährung selbst. Ich nahm Erbsen, weil diese Körner sehr gährungsfähig sind und sich sehr gut zu diesem Versuche eignen.

Man würde zu weit gehen, wollte man meine erhaltenen Resultate auf die Gährung aller Pflanzensubstanzen anwenden; es ist aber nicht zu bezweifeln, dass sie im Allgemeinen auf die todten stickstoffhaltigen Pflanzen, welche, beim Gähren unter Wasser, Wasserstoff entwickeln, anwendbar sind. Ich werde Beispiele hiervon mit Luzerne geben.

Die Zahlen, welche im Detail meiner Versuche angegeben sind, beziehen sich jedesmal auf sehr genau angestellte Beobachtungen; man muss aber auch bedenken, dass es gewisse unzubestimmende Umstände giebt, welche eine ganz genaue Uebereinstimmung der Quantitäten der erhaltenen Produkte, bei den ganz nach demselben Verfahren vorgenommenen Gährungsprocessen, nicht immer zulassen.

Das Verfahren, das ich gewöhnlich anwendete, bestand in Folgendem: 1) vier getrocknete Erbsen, wiegend zusammen 1 Gramme, wurden in einem mit Quecksilber gefüllten Gefässe, in 4 Grammen Wasser gelegt, bis dass sich durch vorläufige

*) Berzelius, Lehrbuch der Chemie. Neue Ausgabe, IV. Bd. pag. 82.

Gährung eine kleine Menge Gas entwickelte; 2) die Erbsen wurden alsdann an einen Platindraht aufgereiht, um sie im Schatten in der Kugel eines umgestürzten Kolbens aufzustellen, welcher ungefähr zweihundert Cubikcentimeter Gas enthielt und dessen Hals, von 22 Millim. innerm Durchmesser, zum Theil in Quecksilber tauchte. Diese Erbsen wogen, vom Wasser durchdrungen, 2 Grammen, in dem Augenblicke, als ich sie in den Glaskolben einbrachte; sie besassen ihre erste Consistenz.

Wenn die Sauerstoffmengen, welche mit dem Stickstoff gemengt waren, nicht über $\frac{1}{50}$ des Volumens des letztern betrugen, so wurden sie durch das Salpetergas-Eudiometer bestimmt, was so genau ist, als jedes andere Verfahren, wenn man Rücksicht nimmt auf die Absorption dieses Gases durch das Wasser der Wanne, unter den Umständen, unter welchen es sich bei der Analyse befindet; zu diesem Behufe mengt man das Stickstoffoxydgas mit reinem Wasserstoffe.

Die kleinen, mit dem Stickstoffgase gemengten Quantitäten von Wasserstoff, wurden mit Hülfe des Volta'schen Eudiometers durch einen Zusatz von Sauerstoff und Wasserstoff bestimmt. Das Resultat der Detonation wurde mit dem verglichen, welches sich ergiebt, wenn das zugesetzte Gemenge in einer Atmosphäre von reinem Stickstoffgase, oder in einer solchen, die ungefähr dieselbe Zusammensetzung besitzt als die, welche man der Analyse unterwirft, detonirt wird.

Einfluss der Oberfläche des gährungsfähigen Körpers. — Es wird allgemein angenommen, dass die in Gährung befindlichen, nicht unter Wasser liegenden Körper, in atmosphärischer Luft keinen Wasserstoff geben: ich habe mit nicht in Wasser liegenden Erbsenkörnern in einer Atmosphäre, welche mehr als $\frac{1}{200}$ Sauerstoff nach ihrem Gähren enthielt, kein Wasserstoff erhalten; dieses Resultat hängt aber von dem Volumen, der Oberfläche und Durchdringlichkeit der Hülle des gährungsfähigen Körpers ab; denn zusammengehäufter, nicht unter Wasser liegender Dünger bildet in der atmosphärischen Luft Wasserstoffgas. Diese Betrachtungen muss man auf die Entwickelungen von Stickstoff, mit denen ich mich später beschäftigen werde, anwenden.

Hier folgt nun ein Beispiel von einer Entwickelung von Wasserstoff in fast reinem Sauerstoffgase, bewirkt durch eine

Gramme Erbsen, welche nur mit etwas wenig Wasser bedeckt waren. Diese Erbsen hatten durch vorläufiges Gähren mit 4 Grammen Wasser, 6 C. C. Gas entwickelt, welches fast nur aus Kohlensäure bestand, abgesehen von der, welche im Wasser gelöst geblieben war. Diese Körner wurden dann in 6 C. C. Wasser, welches sich auf der Oberfläche des Quecksilbers im Halse des Kolbens befand, eingelegt; sie blieben darin acht Tage lang. Therm. 18° C.

Die Atmosphäre der Erbsen enthielt:

a) Vor dem Versuche:		*b)* Nach dem Versuche:	
Sauerstoffgas	196,0 C. C.	Sauerstoffgas	123,8 C. C.
		Kohlens. Gas	61,0 „ „
		Stickstoffgas	3,6 „ „
Stickstoffgas	3,4 „ „	Wasserstoffgas	1,6 „ „
	199,4 C. C.		190,0 C. C.

Die Erbsen verminderten also ihre Atmosphäre um 9,4 C. C., verzehrten 72,2 C. C. Sauerstoff und bildeten 61 C. C. Kohlensäure und 1,6 C. C. Wasserstoff.

Bei einem ähnlichen Versuche, wo der Hals des Kolbens kein Wasser enthielt, verminderten die Erbsen, nach ihrem Aufweichen in Wasser, ohne noch unter Wasser zu liegen, das Volumen ihrer Atmosphäre, indem sie 45 C. C. Sauerstoff consumirten und 39 C. C. Kohlensäure erzeugten. Dieses Resultat zeigt, in wiefern die in Gährung befindlichen Erbsenkörner sich im Allgemeinen im reinen Sauerstoffgase verhalten.

Derselbe Versuch wurde mit aufgequellten, von ihrer Schale befreiten, und zu einem dicken Brei geriebenen Erbsen, vorgenommen. Zwei Grammen von diesem Teige, entsprechend einem Gramme trockener Erbsen, wurden in einem dünnen Gazeüberzuge, in einen runden Knäuel zusammengewickelt, und 8 Tage lang einer Atmosphäre von 200 C. C. Sauerstoff ausgesetzt. Der Teig verminderte seine Atmosphäre, indem er 28,5 C. C. Kohlensäure bildete, und 23,6 C. C. Sauerstoff verzehrte. Dieses Resultat beweist den Einfluss der Oberfläche, welche bei dem Teige geringer als bei den ganzen Erbsen war.

Beim Gähren eines Gemisches von Bierhefen und Zuckerlösung, wird das Volumen einer Sauerstoffatmosphäre nicht vermehrt, wenn man Bimssteine oder andere poröse Körper dermaassen mit dieser gährungsfähigen Flüssigkeit benetzt, dass

das Sauerstoffgas frei hindurch gehen kann: die Kohlensäure bildet sich dann auf Kosten des Sauerstoffes der atmosphärischen Luft, und es scheint sich kein Alcohol zu erzeugen.

Absorption von Stickstoffgas beim Gähren in der Luft. — Dieser Versuch geschah mit einem Gramme Erbsen, welche durch vorläufiges Gähren 4 Cubikcentimeter Gas entwikkelt hatten; sie blieben zwei Tage in einem mit Luft gefüllten Ballon. Thermom. 19° C.

Die Atmosphäre der Erbsen enthielt:

a) Vor dem Versuche:		*b)* Nach dem Versuche:	
Stickstoffgas	149,0 C. C.	Stickstoffgas	147,6 C. C.
Sauerstoffgas	39,5 „ „	Sauerstoffgas	28,8 „ „
	185,5 C. C.	Kohlensaures Gas	13,2 „ „
			189,6 C. C.

Die Erbsen absorbirten 1,4 C. C. Stickstoff, sie bildeten 13,2 C. C. Kohlensäure und konsumirten 10,7 C. C. Sauerstoff.

Die Erbsen wurden nun aus dieser Atmosphäre herausgenommen, und in eine neue gleich grosse Quantität Luft eingebracht; sie absorbirten 1,4 C. C. Stickstoff, verzehrten 11,25 C. C. Sauerstoff und erzeugten 16,7 C. C. Kohlensäure.

Bei einem andern, gleich dem ersten angestellten Versuche, nur mit dem Unterschiede, dass die Erbsen vier Tage lang in derselben Luft eingeschlossen blieben, wurde die Atmosphäre derselben um 1 C. C. vermindert; die Sauerstoff-Konsumtion betrug 17,4, und wurde durch ein gleich grosses Volumen Kohlensäure ersetzt; absorbirt wurde 1 C. C. Stickstoff. Thermometerstand 18°.

Noch bei einem anderen Versuche wurde ½ Gramme in Gährung befindlicher Erbsen eine Woche lang in 200 C. C. Luft eingeschlossen; das Volumen dieser Atmosphäre wurde nicht verändert. Absorbirt wurden 2,3 C. C. Stickstoff; die Sauerstoffkonsumtion betrug 28,6 C. C., und die gebildete Kohlensäure 30,9 C. C. Thermom. 18°. Diese Resultate zeigen, welche Verschiedenheiten man bei diesen Operationen zu erwarten hat; sie scheinen hauptsächlich von der verschiedenen Beschaffenheit der Saamenkörner von derselben Gattung abzuhängen.

Junge, belaubte Stengel von Luzerne (Medicago sativa, L.) wurden unter Wasser einer vorläufigen Gährung, wie

diese bei den Erbsen beschrieben worden ist, unterworfen. Dann wurden sie in lockerem Bündel während 48 Stunden in 268 C. C. Luft aufgehangen. Therm. 19°. Diese Atmosphäre wurde um 4,8 C. C. vermindert; absorbirter Stickstoff 1,8 C. C.; gebildete Kohlensäure 20,7 C. C.; verzehrter Sauerstoff 23,7 C. C. Im trockenen Zustand wog diese Luzerne 8 Decigrammen.

Die Erbsen und die Luzerne absorbirten Stickstoff beim Gähren unter Wasser, dessen Oberfläche mit der Luft in Berührung stand.

Das Vermögen verschiedener Pflanzensubstanzen, Stickstoffgas zu verdichten, wenn sie in der Luft aufgehangen sind, gehet schnell verloren, wenn diese Luft nicht erneuert wird: 1) weil die Kohlensäure, welche sie in einer nicht erneuerten Atmosphäre bilden, sich der Absorption des Stickstoffs widersetzt; 2) weil sie keine hinreichende Menge von Wasser besitzen, um lange Zeit ihre Gährung unterhalten zu können.

Absorption von Stickstoffgas beim Gähren im reinen Stickstoffgase. Die in reinem Stickstoffgase in Gährung befindlichen Erbsen können davon eine eben so grosse Quantität absorbiren, als wenn sie in atmosphärischer Luft sind; ich erhielt aber dieses Resultat nur in dem Falle, wo die Erbsen durch ein langsames Gähren eine grosse Menge Kohlensäure bildeten. So absorbirte eine Gramme Erbsen innerhalb acht Tagen 3 C. C. Stickstoff in einer Atmosphäre von 200 C. C. von diesem Gase, als durch das Gähren noch 2 bis 3 C. C. Kohlensäure hinzugekommen waren, während dieselben keinen Stickstoff absorbirten, als die Gährung rasch genug war, um innerhalb derselben Zeit 30 bis 35 C. C. Kohlensäure aus ihnen zu entwickeln.

Die in einer kleinen Menge Wasser liegenden Erbsen können den Stickstoff absorbiren, mit welchem dieses Wasser allein in Berührung stehet. So wurde 1 Gramme Erbsen, welche durch vorläufiges Gähren 10 C. C. Gas gebildet hatten, auf die Oberfläche des Quecksilbers im Halse eines Kolbens mit 7 C. C. Regenwasser, dessen Oberfläche allein mit 200 C. C. Stickstoffgas in Berührung stand, gebracht. Die Erbsen absorbirten während dieses Zustandes innerhalb acht Tagen

2,5 C. C. Stickstoff, und bildeten 22 C. C. Kohlensäure und 5,5 C. C. Wasserstoff. Therm. 23°.

Junge belaubte Stengel von Luzerne wurden, nach einem vorläufigen Gähren unter Wasser, zu einem Teige zermalmt, welcher $^3/_4$ seines Gewichtes Wasser enthielt. Zwei Grammen von diesem Teige, zu einem Knäuel in Gaze eingewickelt, wurden eine Woche lang in 200 C. C. Stickstoff eingeschlossen; Therm. 17°; sie absorbirten 48 C. C. von diesem Gase, welche durch ein gleiches Volumen Kohlensäure ersetzt wurden, ohne dass dabei eine Entwickelung von Wasserstoff Statt fand.

Absorption von Stickstoffgas beim Gähren in einer Atmosphäre von Wasserstoff und Stickstoff. — Die in Gährung befindlichen Erbsen verdichten keinen Stickstoff in einer aus gleichen Theilen Sauerstoff und Stickstoff bestehenden Atmosphäre; hingegen geschieht diess in einer aus gleichen Theilen Wasserstoff und Stickstoff bestehenden Atmosphäre. Die zu dem folgenden Versuche angewandten Erbsen hatten durch vorläufiges Gähren unter Wasser 10 C. C. Gas entwickelt, welches aus mit etwas Wasserstoff gemengter Kohlensäure bestand. Sie blieben acht Tage lang in dem Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff. Thermom. 19°.

Die Atmosphäre der Erbsen enthielt:

a) Vor dem Versuche:		*b)* Nach dem Versuche:	
Stickstoffgas	103,0 Cent. C.	Stickstoffgas	100,3 Cent. C.
Wasserstoffgas	102,1 „ „	Wasserstoffgas	99,5 „ „
Sauerstoffgas	0,5 „ „	Kohlensaures Gas	12,5 „ „
		Sauerstoffgas	0,5 „ „
	205,6 Cent. C.		212,8 Cent. C.

Es verschwanden 2,7 C. C. Stickstoff und 2,6 C. C. Wasserstoff; gebildet wurden 12,5 C. C. Kohlensäure.

Man sieht, dass bei dieser Operation Wasserstoff verdichtet worden ist; dieses Resultat ist bemerkenswerth, da dieses Gas in einer aus gleichen Theilen Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Atmosphäre nicht absorbirt zu werden schien, obgleich das Volumen dieser Atmosphäre durch die Verdichtung des Sauerstoffs vermindert wurde.

Die Erbsen, welche langsam in reinem Wasserstoffgase gähren, absorbiren davon eine geringe Menge und entwickeln aus sich Kohlensäure; diese Operation ist übrigens von keinem

nachtheiligen Einflusse auf das rückständige Wasserstoffgas; die Absorption dieses Gases ist geringer, als wenn es mit Stickstoffgas gemengt ist. Die Verdichtung des Wasserstoffs kann selbst bei diesem Gemenge nicht immer beobachtet werden, weil eine eben so grosse und eine grössere Menge entwickelt werden kann, als wirklich von den Erbsen absorbirt wird; die Absorption des Stickstoffs hingegen war immer sehr deutlich. In einer aus gleichen Theilen Wasserstoff und Kohlensäure bestehenden Atmosphäre schienen sie niemals Wasserstoff zu absorbiren, und oft entwickelten sie eine gewisse Quantität des ersteren. — Bei allen Versuchen, die ich mit den Erbsen anstellte, wie das Kochen derselben in Wasser, das Einbringen in reine Kohlensäure, und die zum Zwecke hatten, den verdichteten Stickstoff auszutreiben, gelang es mir nie, mehr als ein Sechstel des absorbirten Gases zu erhalten.

Entwickelung von Stickstoffgas beim Gähren.

§. 13. Die Bildung von Stickstoffgas durch die gährenden organischen Substanzen ist ein bis jetzt noch nicht bestätigtes Factum, welches, eben so wie die Absorption dieses Gases nur unter gewissen Umständen beobachtet werden kann. Ein Gramme Erbsen entwickelten nach vorläufiger Gährung (wie sie in §. 12. beschrieben worden) und Einbringen in eine Atmosphäre von reiner Kohlensäure, die das Gähren verlangsamt, keine merkliche Quantität Stickstoffgas; diess war aber nicht mehr der Fall, als das kohlensaure Gas mit einem grossen Antheil Stickstoffgas gemengt wurde. Beim folgenden Versuch entwickelten die Erbsen durch vorläufiges Gähren 10 C. C. Gas; sie blieben acht Tage lang in der Atmosphäre von Kohlensäure und Stickstoff. Therm. 17° C.

Die Atmosphäre der Erbsen enthielt:

a) Vor dem Versuche:		*b)* Nach dem Versuche:	
Stickstoff	104,3 C. C.	Stickstoff	112,0 C. C.
Kohlensäure	85,7 „ „	Kohlensäure	103,5 „ „
Sauerstoff	0,5 „ „	Wasserstoff	3,8 „ „
	190,5 C. C.	Sauerstoff	0,4 „ „
			219,7 C. C.

Die Erbsen wurden hierbei in höherm Grade zersetzt als

bei ähnlichen Versuchen, und bildeten 18 C. C. Kohlensäure, 3,8 C. C. Wasserstoff und 7,7 C. C. Stickstoff.

Offenbar ist diese grosse Erzeugung von Stickstoff durch ein Gramme Erbsen das Produkt der Gährung und nicht das einer von der Porosität bewirkten Entwickelung, weil das Gas, von welchem man annehmen kann, dass sie es in trockenem Zustande enthalten, durch die vorläufige Gährung hat ausgetrieben werden müssen.

Die beiden folgenden Versuche zeigen, dass die Erbsen am Schlusse der Gährung mehr Stickstoff entwickeln als beim Beginnen derselben. Ich brachte einerseits, in ein Gemenge von gleichen Theilen Stickstoff und Kohlensäure, ein Gramme Erbsen, welche nur einen Tag lang unter Wasser gelegen hatten, und noch ihr Keimungsvermögen besassen; andererseits, in eine ähnliche Atmosphäre, ein Gramme Erbsen, welche sechs Tage lang unter Wasser gelegen, und während dieses Zustandes 12 C. C. Gas entwickelt hatten. In beiden Atmosphären brachten die Erbsen acht Tage zu. Thermometerstand 19°.

Die Atmosphäre der Erbsen, welche keine vorläufige Gährung erlitten hatten, enthielt:

a) Vor dem Versuche:		*b)* Nach dem Versuche:	
Stickstoff	100,25 C. C.	Stickstoff	102,00 C. C.
Kohlensäure	96,50 „ „	Kohlensäure	120,60 „ „
Sauerstoff	0,50 „ „	Wasserstoff	1.30 „ „
	197,25 C. C.		223,90 C. C.

Die Volumvermehrung betrug 26,6 C. C., entwickelte Kohlensäure 24,1 C. C., Wasserstoff 1,3 C. C. und Stickstoff 1,75 C. C.

Die Erbsen, welche vorläufig gegährt hatten, entwickelten in einer ähnlichen Atmosphäre 4 C. C. Stickstoff, 7 C. C. Kohlensäure und 2,7 C. C. Wasserstoff.

Diese Körner können in reinem Stickgase Stickstoff entwickeln, vorausgesetzt, dass die Gährung rasch vor sich gehe. und dass sich hierbei viel Kohlensäure und eine geringe Menge Wasserstoff entwickele. Die Entwickelung von Stickstoff ist aber nicht so bedeutend, als in einer aus gleichen Theilen Stickstoff und Kohlensäure bestehenden Atmosphäre. Die Erbsen entwickelten selbst Stickstoff, durch sehr rasches Gähren

in einer Atmosphäre von Stickstoffgas, wo die Kohlensäure, unmittelbar nach ihrer Bildung, durch eine Auflösung von Kali, welche in den Hals des Kolbens gebracht worden war absorbirt wurde, ohne dass sie mit den Erbsen in Berührung kam. Die Operation dauerte acht Tage. Thermom. 19°.

Die Atmosphäre der Erbsen enthielt:

a) Vor dem Versuche:		*b)* Nach dem Versuche:	
Stickstoff	202,3 C. C.	Stickstoff	204,1 C. C.
Sauerstoff	0,9 „ „	Wasserstoff	3,2 „ „
	203,2 C. C.	Sauerstoff	0,9 „ „
			208,2 C. C.

Man sieht, dass ein Gramme Erbsen, welche vorläufig gegährt hatten, wodurch sie 10 C. C. Gas entwickelten, nachher 1,8 C. C. Stickstoff und 3,2 C. C. Wasserstoff ausgaben. Ich hielt die dabei Statt gefundene Gährung für sehr rasch, nach der ausserordentlichen Umänderung, welche die Erbsen durch diese Operation erlitten, zu urtheilen.

Luzerne in Teiggestalt entwickelte, als sie in einer Atmosphäre von gleichen Theilen Kohlensäure und Stickstoff rasch gährte, 1 C. C. vom letztern Gase, unter Umständen, welche denen, wo sie reines Stickgas absorbirte (§. 12) ganz gleich waren.

Folgendes sind die Atmosphären, in welchen die gährenden Erbsen kein Stickgas geben, oder nur eine Quantität, welche die Hälfte des Volumens der Körner im trockenen Zustande nicht überstieg:

a) reines Wasserstoffgas,

b) ein Gemenge von Wasserstoff mit einem gleichen Volumen Kohlensäure,

c) ein Gemenge aus gleichen Volumen Wasserstoff und Stickstoff,

d) ein Gemenge aus gleichen Volumen Wasserstoff und Sauerstoff,

e) reines Sauerstoffgas,

f) reines kohlensaures Gas,

g) ein Gemenge aus gleichen Volumen Kohlensäure und Sauerstoff,

h) ein Gemenge aus gleichen Volumen Sauerstoff und Stickstoff,

i) atmosphärische Luft.

Es scheint jedoch, dass die beiden letzten Atmosphären eine Ausnahme hiervon machen können, wenn nämlich der ganze Sauerstoffgehalt derselben in Kohlensäure verwandelt wird; sie befinden sich dann unter denselben Umständen, als in einer aus Kohlensäure und Stickstoff bestehenden Atmosphäre, als in einem der Entwickelung des Stickstoffs günstigen Gemenge.

§. 14. *Gasarten, welche durch das Gähren unter Wasser ohne Zutritt der Luft entwickelt werden.* — Im §. 12. habe ich gesagt, dass die Erbsen, welche unter Wasser gähren, das entweder mit der Luft*) oder mit reinem Stickstoffgase in Berührung stehet, das letztere Gas absorbiren. Diesem Resultate zufolge lässt sich vermuthen, dass sie dieses Gas nicht entwickeln, wenn sie nicht in gedachter Berührung stehen. Ich machte diese Untersuchung mit Körnern von Erbsen, Roggen, Bohnen, Linsen, Kohl, Waizen und Gerste, indem ich in mit Quecksilber gefüllte Gefässe drei Grammen Körner mit 12 Grammen Regenwasser einbrachte; im Schatten gaben sie, nach Verlaufe von zwei Sommermonaten, bei einer

*) Ich werde hier ein Beispiel anführen, welches eigentlich schon §. 12. stehen sollte, von der Veränderung der Luft durch die Gährung von Erbsen, welche unter Wasser liegen. Ein Gramme Erbsen, welche durch vorläufiges Gähren 8 C. C. Gas entwickelt hatten, wurden über Quecksilber in den Hals eines Kolbens mit 6 C. C. Regenwasser, welches der in diesem Gefässe enthaltenen Luft eine Kreisoberfläche von 23 Millim. Durchmesser darbot, eingebracht. Sie blieben darin drei Tage; Thermom. 23°. Sie erlitten eine lebhafte Gährung, welche sich durch das Uebelriechen der Erbsen, durch die Form- und Consistenz-Veränderung derselben, so wie durch die Volumsvermehrung der Luft, offenbarte.

Die Luft enthielt:

a) Vor dem Gähren:		*b)* Nach dem Gähren:	
Stickstoff	209,6 Cub. C.	Stickstoff	207,3 Cub. C.
Sauerstoff	55,8 „ „	Sauerstoff	54,6 „ „
		Kohlensäure	14,7 „ „
		Wasserstoff	5,9 „ „
	265,4 Cub. C.		282,5 Cub. C.

Die Erbsen absorbirten bei diesem Processe 2,3 C. C. Stickstoff, entwickelten 5,9 C. C. Wasserstoff und 14,7 C. C. Kohlensäure, die im Wasser aufgelöst gebliebene Menge nicht mitgerechnet. An Sauerstoff verschwanden 1,2 Cub. Centim.

Temperatur, die oft bis zu 24° C. stieg, alles Gas, das sie im Stande waren zu entwickeln; sie bildeten kein Stickstoffgas, denn dieses überstieg nicht den vierten Theil des Volumens der Körner, die eben so wie das Wasser ihren natürlichen Stickstoffgehalt enthielten.

Die Gasmengen, welche dieselben Körnerarten geben können, sind sehr veränderlich; frische Körner geben viel mehr als alte. Drei Grammen Erbsen (pois michaux), ein Jahr alt, gaben 342 C. C. Gas, bei einer Temperatur von 15° und 76° Millim. Barometerstand. Die Gasmengen der anderen Körner nahmen nach dem Verhältniss, wie sie weiter oben aufgeführt worden, ab; der Waizen lieferte nur 38 C. C. Gas, und die Gerste noch weniger. Bei diesen Zahlen ist das von den 12 Grammen Wasser, worin die Körner lagen, zurückgehaltene Gas nicht mitgerechnet. Unter allen diesen Körnern waren der Waizen und die Gerste die einzigen, welche durch das angegebene Verfahren*) nie etwas anderes gaben, als ganz wasserstofffreies kohlensaures Gas. Da durch das Gähren, in Bezug auf die Kohlensäure, um so mehr Wasserstoff entwickelt wird, als die Temperatur höher stehet, und diese im Verhältniss der Masse des gährenden Körpers wächst, so ist es wohl möglich, dass die Abwesenheit dieses Gases von der geringen Menge der angewandten Körner abhing.

Man weiss, dass das Gähren unter Wasser durch eine Entwickelung von reiner Kohlensäure beginnt, und dass die Menge des Wasserstoffgases sich in Bezug auf die Menge der Kohlensäure, nach Verhältniss des Fortschreitens des Gährungsprocesses, vergrössert.

In 342 C. C. Gas, welche durch die vollständige Gährung gebildet wurden, waren 98 C. C. Wasserstoff enthalten. Beim Schlusse der Gährung war die Menge des letztern grösser als die der Kohlensäure.

Drei Grammen Erbsen, zu derselben Zeit wie die vorigen

*) Dieselben Quantitäten Waizen und Gerste entwickelten beim Gähren unter Wasser, dessen Oberfläche mit der Luft in Berührung stand, Wasserstoffgas. Therm. 23°. Sie erleiden dann, gleich anderen organischen Substanzen, eine viel stärkere Zersetzung, als beim Gähren unter Wasser ohne Zutritt der Luft.

gesammelt, gaben, durch die vollständige Gährung, (der Versuch wurde zwei Jahre nach dem Einsammeln derselben angestellt) 185 C. C. Gas, wovon 45 C. C. Wasserstoff.

Drei Grammen Roggen gaben, einen Monat nach dem Einsammeln, 225 C. C. Gas, wovon 61 C. C. Wasserstoff.

Dieselbe Quantität sechzehnjähriger Roggen gab 78 C. C. Gas, wovon 22 C. C. Wasserstoff. Das Gähren des alten Roggens begann früher, rascher und endete viel früher als die des frischen Roggens.

Die Linsen gaben, durch vollständiges Gähren, bei einer Temperatur, die oft bis zu 24° stieg, 64 C. C. Gas, wovon 7 C. C. Wasserstoff. Bei einer Temperatur von 12° bis 15° gaben sie durch vollständiges Gähren nur Kohlensäure.

Ich habe gezeigt, dass die Wasserstoffatmosphäre sich besonders gut zur Condensation des Stickstoffgases eignet. Daraus gehet hervor, dass die Pflanzensubstanzen, welche am meisten Wasserstoff entwickeln, am besten als Nahrungsmittel für die Vegetation dienen können, wegen des atmosphärischen Stickstoffs, den sie geben.

Der bei diesen Operationen erzeugte Wasserstoff ist nicht vollkommen rein; er ist mit einer kleinen Menge Kohlenwasserstoff oder Kohlenoxyd gemengt. Das specifische Gewicht des Wasserstoffes, den die Erbsen gaben, war 0,08863. 100 Theile dieses Gases verzehrten beim Verbrennen 55,45 Sauerstoffgas, und bildeten 2,64 Kohlensäure.

§. 15. *Wirkung des Gährens auf das Stickstoffgas.* — Die Resultate, welche ich über das Gähren der in Stickstoff-, Sauerstoff-, Kohlensäure und Wasserstoff-Atmosphären befindliche Erbsen auseinandergesetzt habe, zeigen, dass dieselben stickstoffhaltigen organischen Substanzen, je nach den Umständen, Stickstoffgas absorbiren und entwickeln können.

Diese Substanzen vermögen dieses Gas zu absorbiren, wenn sie mit ihm so in Verbindung stehen, dass die Berührung erneuert wird, oder wenn sie, bei langsamem Gähren, von atmosphärischer Luft umgeben sind; sie verdichten noch den Stickstoff, wenn dieser mit einer grossen Quantität Wasserstoffgas gemengt ist, die Intensität der Gährung mag übrigens sein wie sie wolle. Eine starke, dem Stickgase beige-

mengte Quantität Sauerstoff widersetzt sich der Stickstoffabsorption.

Der Umstand, welcher hauptsächlich die Entwickelung des Stickstoffgases bewirkt, ist die Berührung mit einer, aus Stickstoff und Kohlensäure bestehenden, Atmosphäre, bei stickstoffhaltigen Substanzen, die eine rasche Gährung erleiden. Diejenigen, mit denen ich Versuche anstellte, entwickelten keinen Stickstoff in reiner Kohlensäure.

Die Entwickelung und Absorption des Stickstoffs lassen sich durch die Annahme erklären, dass die Gährung dieses Gas aus seiner organischen Verbindung trenne, dass aber nach dieser Trennung das Gas in den Poren der Substanz, zu deren Elementen es gehörte, condensirt werde. Es entwickelt sich durch rasches Gähren in einer Atmosphäre, welche sich mit dem verdichteten Stickstoff nicht verbinden kann, und dazu geneigt ist, ihn auszutreiben. Diese Bedingungen finden nicht Statt bei einer Atmosphäre von reiner Kohlensäure, welche, wenn sie nicht zu sehr die Gährung verlangsamte, den Stickstoff austreiben würde; sie finden aber Statt bei einem Gemenge von Kohlensäure und Stickstoff. Letzterer verringert das fäulnisswidrige Vermögen der Säure, und diese beiden Gase können sich nicht mit dem condensirten Stickstoff verbinden.

Die Erbsen, wenn sie rasch gähren, können in einer blos aus Stickstoff bestehenden Atmosphäre Stickstoff entwickeln; diese Entwickelung ist aber nicht so stark, als in einem schon vorher bereiteten Gemenge von Stickstoff und Kohlensäure: das letztere Gas wird übrigens in hinreichender Menge gebildet, um das Austreiben des ersten Gases zum Theil bewirken zu können.

Die Atmosphären, welche sich der Entwickelung von Stickstoff widersetzen, sind solche, die Sauerstoffgas in grosser Menge oder auch Wasserstoffgas enthalten, dessen Verbindungen mit dem Stickstoff bekannt sind.

In einer Wasserstoffatmosphäre entwickeln die gährenden Erbsen kein Stickstoffgas; sie entwickeln aber durch rasches Gähren in der Stickstoffatmosphäre Wasserstoffgas. Diese beiden Resultate würden einander widersprechen, wenn man nicht Folgendes dabei in Betracht zöge: 1) dass unter dieser Art von Verbindungen der Wasserstoff ein häufiger vorkommendes

Prinzip ist als der Stickstoff; 2) dass ein kleines Volumen vom letzteren ein grosses Volumen Wasserstoff austreibt, wenn sie sich nicht mit einander verbinden.

Die Stickstoffabsorption, welche bei einer langsamen Gährung bewirkt wird, sowohl in reinem Stickgase, als in einem Gemenge von diesem Gase mit einer kleinen Menge Sauerstoff, lässt sich durch die Annahme erklären, dass durch diese Gährung der elementare, in einem verdichteten Zustande befindliche, Wasserstoff von der gährungsfähigen Substanz getrennt ward, und dass der atmosphärische Stickstoff sich, entweder mit diesem Wasserstoff, oder mit dem, welcher sich durch Zersetzung des Wassers bildet, verbinde.

Ein starker Gehalt an Sauerstoffgas widersetzt sich der Stickstoffabsorption, indem der Sauerstoff sich zum Theil mit dem Wasserstoff verbindet, welcher aus diesen beiden Quellen herrührt. Diese Verbindung verhindert keineswegs die des Sauerstoffgases mit dem im gährenden Körper präexistirenden Stickstoffgase, noch die des Sauerstoffes mit dem Kohlenstoffe; dagegen verhindert sie die Absorption des atmosphärischen Stickstoffes, welchem der Wasserstoff, mit dem er sich hätte verbinden können, entzogen wurde.

Der Beweis, dass diese Verbindungen hier wirklich existiren, stützt sich ohne Zweifel auf keine Thatsache; man sieht aber, dass die Absorption und Entwickelung des Stickstoffes, durch dieselbe gährende Substanz, sich durch Annahmen erklären lassen, welche keinesweges unvereinbar sind, wenn man auf die bei diesen Operationen Statt habenden Umstände Rücksicht nimmt.

Was immer die letzte Ursache der erhaltenen Resultate sein möge, so wird man finden, dass sie uns nützliche Thatsachen für die Bereitung des Pflanzendüngers geben, so wie für die Erklärung der Bildung der Nitrate in den Salpeterplantagen und der so mannigfaltigen Produkte des Athmungsprocesses.

III.

Ueber die Zusammensetzung der Atmosphäre, die Möglichkeit die Existenz von Miasmen darin nachzuweisen, und über das Vorhandensein eines wasserstoffhalligen Prinzips in der Luft.

Auszug aus einer Abhandlung
von
BOUSSINGAULT.
(L'Instit. 2e Année. Nr. 67.)

I. Möglichkeit, das Dasein von Miasmen in der Luft nachzuweisen.

Unter den zahlreichen Fragen, welche sich auf die chemische Wirkung der Luft beziehen, giebt es wenige, die so interessant sind, als die, deren Gegenstand die Ursache des ungesunden Zustandes der Luft ist. Das zerstörende Prinzip, welches hauptsächlich diesen ungesunden Zustand verursacht, ist so flüchtig, und in so geringer Quantität in der atmosphärischen Luft verbreitet, dass es durch keine eudiometrischen Mittel aufgefunden werden kann. Und doch ist sein Einfluss so mächtig, dass Verheerungen rings um uns von seiner Gegenwart zeugen.

Die Ursachen des ungesunden Zustandes der Luft im Allgemeinen sind so zahlreich, und in ihren Wirkungen so verschieden, dass es unmöglich ist, sie alle einzeln zu bezeichnen.

Eine Ursache ist aber vorhanden, welche allgemeiner verbreitet ist, deren Wirkungen energischer sind, die sich immer unter denselben Umständen entwickelt, und ihre Wirkungen beständig da äussert, wo abgestorbene Pflanzensubstanzen dem Einflusse der Wärme und der Feuchtigkeit ausgesetzt sind. Sie findet sich in allen warmen und morastigen Ländern, oder in solchen, welche von ausgedehnten Wäldern umgeben sind. Sie äussert ihre Wirkung besonders da auf eine schreckliche Weise, wo Süsswasser und Seewasser sich mit einander mengen, an der Mündung grosser Flüsse, oder auch am Strande von Meerbusen, welche eine grosse Anzahl von Strömen aufnehmen; sie zeigt sich besonders nach der Regenzeit, wenn der Boden anfängt, auszutrocknen. Aeusserst schrecklich zeigt

sie sich, wenn eine grosse Strecke Landes urbar gemacht wird. —

Nothwendig muss also, unter diesen Umständen, die Wärme zur Entwickelung des zerstörenden Princips beitragen; die Wärme allein aber kann die Ursache seiner Entstehung nicht sein. Denn durch meteorologische Beobachtungen hat man gefunden, dass gewisse Orte, wo die Barometer-, Thermometer- und Hygrometer-Veränderungen gleich sind, doch, in Bezug auf den gesunden Zustand der Luft, bedeutende Abweichungen zeigen. Es reicht oft blos hin, dass ein solcher Ort, während eines Theils des Jahres, überschwemmt werde, um das ungesunde Princip zu entwickeln, und die geringste Höhenverschiedenheit schützt oft einen Ort von dem zerstörenden Principe, welches in der Tiefe eines Thales wüthet.

Aus diesen Thatsachen hat man geschlossen, dass die organische Substanz, bei ihrer Zersetzung durch den Einfluss einer hohen Wärme und einer beständigen Feuchtigkeit, *Miasmen* hervorbringe, deren Gegenwart in der Luft eine Ursache des ungesunden Zustandes der Luft sei. Eben daraus folgerte man auch, dass die ungesunde Luft schwerer sein müsse als die reine; endlich nahm man auch an, dass die Miasmen, sich zum Theil mit dem Thau absetzten, welcher sich in heissen Ländern in grosser Menge sogleich nach Sonnenuntergang bildet.

Moscati, ein italienischer Gelehrter, hegte zuerst die Idee, das in der Atmosphäre aufgelöste Wasser zu condensiren, um darin das ungesunde Princip aufzusuchen. Er stellte seine Versuche über den Reisfeldern von Toscana an. Er hing in einiger Entfernung vom Boden mit Eis angefüllte Glasflolen auf und sammelte das Wasser, das sich auf ihrer Oberfläche abgesetzt hatte. Dieses Wasser war zuerst ganz klar, zeigte aber bald kleine Flocken, welche, den animalisirten Substanzen analoge, Eigenschaften zeigten. Endlich, nach einigen Tagen, fing die Flüssigkeit an gänzlich zu faulen.

Rigaud de l'Isle machte im Jahre 1812 ähnliche Versuche in den Morästen von Languedoc, und erhielt dieselben Resultate, das aufgesammelte Wasser fing an zu faulen, und setzte Flocken einer stickstoffhaltigen organischen Substanz ab. Ferner gab sie mit Silbersolution einen Niederschlag, welcher schnell purpurroth wurde.

Im Jahre 1819 bemerkte ich, dass Schwefelsäure, welche ich in die Nähe einer Lache gestellt hatte, wo man Hanf röstete, schnell geschwärzt wurde, während sie von diesem Orte entfernt, diess nur langsam that. 1829 machte ich in Amerika, in der Gegend von Carthago, einige Versuche um die Natur der, in der dortigen ungesunden Luft enthaltenen, Miasmen zu untersuchen. Kurz nach Sonnenuntergang stellte ich zwei Uhrengläser auf einen mitten in einer morastigen Wiese stehenden Tisch. In das eine Glas goss ich nur so viel warmes destillirtes Wasser, um die Oberfläche davon zu benetzen, und ihm zugleich eine höhere Temperatur als die der umgebenden Luft zu ertheilen. Das kalte Glas bedeckte sich bald mit einer starken Quantität Thau; das warme Glas hingegegen konnte offenbar keinen Thau verdichten. Bei Zusatz von einem Tropfen Schwefelsäure in jedes Glas, und Abdampfen der Flüssigkeiten über einer Spirituslampe, konnte man immer in dem einen Glase, wo sich der Thau abgesetzt hatte, eine Spur von kohliger Substanz, welche an das Glas adhärirte, wahrnehmen, das andere Glas hingegen, welches keinen Thau aufgenommen hatte, war nach dem Verflüchtigen der Säure vollkommen rein.

Aus den Resultaten von Moscati und Rigaud, so wie aus den meinigen ersieht man also deutlich, dass in morastigen Orten während des Fallens des Thaues zugleich sich mit ihm eine organische Substanz absetzt; aber die Quantität dieser Substanz konnte aus dieser Art von Versuchen nicht im Geringsten ermittelt werden.

Nehmen wir a priori an, dass das Miasma, wie jeder organische Körper, unter seinen Elementen Wasserstoff hat, so meine ich, dass man seine Gegenwart nicht allein in der Luft vorfinden, sondern es auch bis zu einem gewissen Punkte quantitativ bestimmen könne, durch die Bestimmung der Menge Wasserstoff, welche in seine Zusammensetzung vielleicht eingehet. Zu diesem Zwecke leitete ich eine gewogene Menge ungesunder Luft, welche gut getrocknet war, durch eine rothglühende Glasröhre; bei dieser Temperatur wurde das Miasma verbrannt, und dessen Wasserstoff bildete Wasser, welches in einer mit Chlorcalcium gefüllten Röhre aufgesammelt wurde. Durch Wiegen der Röhre vor und nach der Operation, fand ich die gebildete Menge Wasser, und hieraus konnte ich die

Menge Wasserstoff, welche zu seiner Bildung nöthig war, berechnen. So leicht sich übrigens dieser Versuch beschreiben lässt, ist er doch sehr schwer ausführbar.

Im Laufe des Monats Juli 1830, stellte ich mehrere Versuche an. Ein Volumen trockener Luft, dessen Gewicht zwischen 305 und 310 Grammen schwankte, gab zu wiederholten Malen bis zu 0,050 Grammen Wasser, was 0,005 Wasserstoff entspricht. Durch Unterhaltung der Wärme, erhielt ich gegen Ende des Monats nur noch 0,012 Wasser, entsprechend 0,0013 Wasserstoff. Bei diesen Versuchen gelangte die ungesunde Luft direkt in die rothglühende Glasröhre, nachdem sie durch eine lange, mit Chlorcalciumstücken gefüllte Röhre, geleitet worden war. Liess ich aber diese Luft, bevor sie in die erhitzte Röhre kam, durch etwas Schwefelsäure streichen, überhaupt wenn ich sie zuerst wusch, so erhielt ich nur geringe Spuren von Wasser. Die organische Materie blieb in der Flüssigkeit zurück *). Die Versuche, welche ich in Amerika über diesen Gegenstand angestellt habe, sind nicht zahlreich genug, um eine wichtige Folgerung daraus ziehen zu können. Bevor ich sie aber in Europa, in Frankreich selbst, wo es genug ungesunde Orte giebt, fortsetzen konnte, glaubte ich mein Verfahren dabei angeben zu müssen, da es mir scheint, dass dasselbe hinreicht, um jede in der Atmosphäre beinahe in unendlich kleiner Menge vorhandene organische Substanz zu bestimmen.

II. Vorhandensein eines wasserstoffhaltigen Princips in der Luft.

Wir haben gesehen, dass, wenn man getrocknete und mit Schwefelsäure gewaschene, ungesunde Luft einer höhern Temperatur aussetzt, man keine merkliche Bildung von Wasser mehr erhält. Es war von Interesse, diesen Punkt aufzuklären, der sich übrigens der Frage anschliesst: ob in der Luft, welche wir einathmen, wohl Wasserstoffgas enthalten sei?

*) Diese Versuche machen es sehr wahrscheinlich, dass die Miasmen, welche sich in den morastigen Ländern bilden, aus einer flockigen Substanz bestehen. Hieraus lässt sich auch die gute Wirkung gewisser Vorsichtsmaassregeln gegen den Einfluss dieser Miasmen erklären, wie z. B. die, dass man sich das Gesicht verschleiert.

Früher hatte man das Dasein von Wasserstoffgas in der atmosphärischen Luft angenommen, und geglaubt, es befände sich wegen seiner Leichtigkeit in den höhern Luftschichten. Als man aber durch die Analyse einer Luft, welche Gay-Lussac in bedeutender Höhe gesammelt, gefunden hatte, dass sie in ihrer Zusammensetzung ganz mit der, welche wir auf der Oberfläche der Erde einathmen, übereinstimme, sah man ein, dass, wenn dieses Wasserstoffgas wirklich in der Luft vorhanden ist, diess nur in geringer Menge sein kann, dass es der Analyse entgeht.

Th. de Saussure, hat neuerlich bei seinen Untersuchungen über die Kohlensäure der Atmosphäre Veranlassung gefunden, die Gegenwart einer brennbaren Gasart in der Luft zu vermuthen. Als er nämlich ein Gemenge von reinem Wasserstoffgase und von Kohlensäure befreiter, atmosphärischer Luft detoniren liess, erhielt er immer nach dem Verbrennen eine neue Quantität Kohlensäure. Seine Versuche lassen ihn über die Natur dieses brennbaren, kohlensäurebildenden Gases, unschlüssig; es ist aber wahrscheinlich Kohlenwasserstoff oder Kohlenoxydgas. De Saussure stimmt mehr für Letzteres, und er glaubt, dass dieses Gas von der Zersetzung eines Theils Kohlensäure der atmosphärischen Luft durch den elektrischen Funken herrühre, und dass durch diese Zersetzung Sauerstoff und Kohlenoxyd entstehe. Nach ihm liesse sich also die Verminderung von Kohlensäure in der Atmosphäre, welche er beobachtet hat, dadurch erklären, dass jedesmal die Luft mit Elektricität stark geschwängert gewesen sei. Meine kürzlich angestellten Versuche, welche zum Zweck hatten, die Existenz des Wasserstoffs in der Atmosphäre nachzuweisen, geschahen zu Paris im Laufe der verflossenen Monate März und May. Der dabei angewendete Apparat ist im Wesentlichen derselbe, wie der, welchen ich in Amerika hatte. Ich habe ihn nur empfindlicher gemacht, indem ich, um das, während der Verbrennung gebildete Wasser zu absorbiren, statt des Chlorcalciums, mit koncentrirter Schwefelsäure getränkten Asbest anwandte.

Hier folgt die detaillirte Beschreibung dieses Apparats.

Die Luft, so wie sie aus dem Gasometer kömmt, streicht durch eine Schichte Schwefelsäure, welche sich in einer Fla-

sche *b* befindet. Dann geht sie, durch eine mit Chlorcalcium-Stücken gefüllte Röhre *c* und wird darin getrocknet, von da durch eine andere Röhre *d*, dann durch eine dritte *e*, welche beide mit, durch Schwefelsäure befeuchteten, Asbest gefüllt sind, damit ihr die letzten Antheile von Feuchtigkeit, welche vielleicht das Chlorcalcium nicht aufgenommen hatte, entzogen werden. Endlich gelangt sie in eine mit Flittergold umwickelte Glasröhre *f*, welche mit frisch calcinirten Kupferdrehspähnen, die man im Rothglühen erhält, angefüllt ist. Beim Durchstreichen durch diese Röhre erlangt die Luft die hinreichende Temperatur, damit die Verbrennung des Wasserstoffs geschehen könne. Es bildet sich Wasser, welches sich in einer Röhre *g*, worin sich Asbest, der mit Schwefelsäure getränkt ist, condensirt, und in einem mit Quecksilber gefüllten Gefässe *h* aufgesammelt wird.

Da aus dem Gewichte dieses Wassers die Menge Wasserstoff, welche in der, dem Versuche unterworfenen Luft enthalten ist, bestimmt ist, so ist es von Wichtigkeit zu beweisen, dass dieses Wasser keinen andern Ursprung hat als die Verbrennung des wasserstoffhaltigen Körpers in der glühenden Glasröhre.

Der erste Einwurf, den man hier machen kann, ist, dass das Wasser, welches sich in der Röhre *g* absetzt, von einer kleinen Menge Feuchtigkeit, welche nicht von den Röhren *c* und *d* aufgenommen worden, herrühre. Um diesem Uebelstande aber abzuhelfen, brachte ich zwischen den, auf dem Ofen ruhenden Röhren *d* und *f*, die Röhre *e* an. Diese Röhre enthält, mit Schwefelsäure getränkten, Asbest, sie besitzt dieselben Dimensionen als die Röhre *g*, und ich wog sie ebenfalls vor und nach der Operation. Wenn also die, hinter der Verbrennungsröhre zu stehen kommende, Röhre *g*, beständig an Gewicht zunimmt, und die Röhre *e* hingegen, welche sich vor der Verbrennungsröhre befindet, diess nur unmerklich thut, so ist es offenbar, dass das in *g* gefundene Wasser sich nur während des Durchstreichens der Luft durch die Röhre *f* hat ansammeln können; und diess findet auch wirklich Statt.

Ferner liesse sich einwenden, dass das in *g* aufgesammelte Wasser, von der, an der äussern Oberfläche der Glasröhre *f*, oder auch der calcinirten Kupferdrehspäne, welche ich jedes-

mal in die Röhre legte, anhängenden Feuchtigkeit herrühren könnte. Um allen Zweifel hierüber zu beseitigen, genügt es, den bei den Versuchen verfolgten Gang anzugeben. Die Operation begann durch Erhitzen der Röhre *f* bis zum Rothglühen; dann wurde sie an der Röhre *e* befestigt, und erst nach dem ich 15 bis 20 Liter Luft hatte durchstreichen lassen, um alle Feuchtigkeit im Innern der Röhre *f* zu entfernen, wurde sie mit der Röhre *g* verbunden.

Hier folgt die Uebersicht der durch eine Reihe von Versuchen erhaltenen Resultate:

Datum der Versuche.	*Gehalt an Wasserstoff eines Antheils Luft.*	
	In Gewichtstheilen:	In Raumtheilen:
2. u. 3. April 1834.	— 0,000008	— 0,00013
4. u. 5. „ „	— 0,000007	— 0,00012
8. u. 9. „ „	— 0,000006	— 0,00010
11. „ „	— 0,000003	— 0,00005
23. „ „	— 0,000002	— 0,00004
24. „ „	— 0,000004	— 0,00007
25. „ „	— 0,000007	— 0,00011
26. „ „	— 0,000002	— 0,00003
28. „ „	— 0,000005	— 0,00008
29. May „	— 0,000004	— 0,00006
31. „ „	— 0,000003	— 0,00005

Aus diesen Resultaten ergiebt sich also die Existenz eines wasserstoffhaltigen Princips in der Atmosphäre, aber sie geben nicht an, von welcher Natur dasselbe ist. Man kann die Frage aufwerfen, ob dieses Princip reiner Wasserstoff sei, oder ob es aus Kohlenwasserstoff oder aus Schwefelwasserstoff bestehe. Es ist nicht wahrscheinlich, dass es ganz aus reinem Wasserstoff bestehe, sondern eher, wie wir gleich sehen werden, aus Kohlenwasserstoff.

Mehrere Ursachen streben beständig, die Zusammensetzung der Atmosphäre zu modificiren: die eine davon rührt von der Wirkung der lebenden Wesen her. Damit die organischen Wesen leben und wachsen können, eignen sie sich einen Theil des Wasserstoffs zu, welcher sich in der Atmosphäre als Kohlensäuregas befindet. Bei den Pflanzen geschieht diese Assimilation des Kohlenstoffs auf direktem Wege; die Thiere aber assimiliren diesen Stoff, indem sie sich von Pflanzen ernähren. Jedenfalls muss man die Atmosphäre als die einzige Quelle ansehen, woraus die organische Materie den Kohlenstoff, der

in ihre Zusammensetzung eingehet, hernimmt. Also während der ganzen Dauer der Existenz eines organischen Körpers, wird immer eine gewisse Quantität Kohlenstoff der Atmosphäre wirklich entzogen; sobald als aber die Lebenskraft aufhört, zeigen sich chemische Phänomene, welche denen, die zur Assimilation beigetragen haben, ganz entgegengesetzt sind. Die Zersetzung beginnt, die Bestandtheile des lebenden Wesens erleiden eine Reihe von Umwandlungen, deren endliches Resultat ist, dass der Atmosphäre der ihr entzogene Kohlenstoff wieder erstattet wird. Bliebe nun die Menge von lebender Substanz immer dieselbe auf der Oberfläche der Erde, so würde sie am Ende keinen Einfluss auf die Menge der Kohlensäure der Atmosphäre ausüben. Verschwände aber durch irgend ein Ereigniss eine grosse Masse organisirter Körper sehr rasch von der Erdoberfläche, so müsste diese Verminderung von Kohlensäure in der Atmosphäre sehr bedeutend werden. Es ist sehr möglich, dass bei den verschiedenen Erdrevolutionen, wo ein Theil der Vegetation ganz verschüttet wurde, diess der Fall gewesen sei. Ohne Zweifel rührt der Kohlenstoff, der die Basis der ungeheueren Ablagerungen von Anthracit, Steinkohlen und Braunkohlen bildet, von der Kohlensäure der Atmosphäre her.

Jedenfalls lässt sich hieraus doch nicht schliessen, dass der Gehalt der atmosphärischen Luft an Kohlensäure vormals grösser gewesen sei als jetzt, da es verschiedene Ursachen giebt, welche dieses Verhältniss zu verstärken streben. Hierher gehören die Vulkane, welche wir gewissermaassen als Luftlöcher ansehen, welche beständig kohlensaures Gas ausströmen lassen. Bis jetzt hat man den Einfluss, den gasförmige Körper, die aus dem Innern unseres Planeten stammen, auf die Zusammensetzung der Atmosphäre ausüben, unbeachtet gelassen; man hatte nicht einmal einen bestimmten deutlichen Begriff von der Natur der elastischen Flüssigkeiten, den die Vulkane entwickeln. Man glaubte allgemein, diese Gase beständen aus Wasserdampf mit etwas schwefeligen und salzsauren Dämpfen gemengt. Da wir nun aber aus genauern Untersuchungen wissen, dass auch die Kohlensäure einen reichlichen Bestandtheil dieser gasförmigen Produkte ausmacht, so dürfen wir dieses nicht ausser Acht lassen. Wollte man hier einwenden, die vulkanischen Phänomene wären zu beschränkt, als dass die dadurch entwickelten

Gase einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Atmosphäre ausüben könnten, so wäre dieser Einwurf durch die Betrachtung der grossen Menge von thätigen Vulkanen auf unserem Erdkörper, deren Zahl sich auf 300 beläuft, hinreichend gehoben. Würde man, wie Thénard vorgeschlagen hat, täglich in den Observatorien die Grösse des Kohlensäuregehalts der Atmosphäre bestimmen, so käme man gewiss bald auf merkwürdige Verbindungen, welche zwischen den Veränderungen dieses Gehalts und der Intensität der vulkanischen Phänomene existiren.

Es giebt noch eine andere gasförmige Substanz unterirdischen Ursprungs, welche sich täglich der Atmosphäre beimischt: es ist diess das Kohlenwasserstoffgas. Dieses Gas stammt hauptsächlich aus zwei verschiedenen Quellen: es bildet sich jedesmal bei der Zersetzung der vegetabilischen Substanzen; es entwickelt sich aus allen Morästen, und die hieraus gebildete Menge auf der Erdoberfläche ist sehr beträchtlich. Ferner bildet sich dieses Gas noch in grosser Menge unter andern geologischen Bedingungen, welche bis jetzt aber zu wenig untersucht sind. Zahlreiche Quellen seiner Bildung sieht man in gewissen Erdreichen, die zwar von ganz verschiedener Natur sind, aber sich immer zwischen dem Uebergangsgebirge und den jüngsten tertiairen Ablagerungen befinden. Dieses zeigt sich sehr allgemein in Nord-Amerika, in der Nähe der canadischen Seen; ebenso in Italien, in Sicilien; besonders aber in Asien entwickelt sich dieses Gas in erstaunungswürdiger Menge. Imbert, welcher die Gasquellen der Umgegend von Baku beschrieben hat, erzählt, dass, als er den Gasstrom, welcher sich aus einem thonigen Boden entwickelte, angezündet hatte, die Flamme desselben zwei Fuss hoch war und einen Fuss im Durchmesser hatte. Derselbe versichert auch, dass in China, in der Nähe der Stadt Kia-ting-fou, in einem Umkreise von 50 Quadratmeilen sich mehr als 10,000 salzige Brunnen befinden. Diese Brunnen sind blos Senklöcher, auf deren Boden sich das salzige Wasser ansammelt, die Luft, die aus diesen Löchern dringt, ist brennbar und dient als Brennmaterial zum Abdampfen des Salzwassers. In der Nähe der Stadt Khioungtcheore war früher ein berühmter Feuerbrunnen, welcher fünf Fuss tief war und zwei bis drei Klaftern Durchmesser hatte; wenn man ihn anzündete, bildete sich eine so hohe Flamme, dass

dadurch die ganze umgebende Gegend, auf eine weite Strecke hin, während der Nacht erleuchtet wurde.

Es wäre also nichts Auffallendes, wenn man in der Atmosphäre geringe Quantitäten von Kohlenwasserstoffgas anträfe; dieses brennbare Gas scheint in der That darin vorzukommen. De Saussure hat durch seine Untersuchungen das Dasein einer brennbaren Gasart, deren Basis Kohlenstoff ist, bestätigt gefunden; meiner Seits glaube ich bewiesen zu haben, dass die Luft eine sehr geringe Quantität eines wasserstoffhaltigen Princips enthält. Es ist also ganz natürlich, durch Combination dieser beiden Resultate, anzunehmen, dass die atmosphärische Luft eine kleine Menge von Kohlenwasserstoff enthält. Jedenfalls ist diese Menge immer sehr klein. Wirklich würde, wenn sie über gewisse Gränzen hinausginge, die Elektricität hinreichen, um dieses Gas vollständig zu verbrennen, oder wenigstens, um dessen Menge bedeutend zu verringern. In Europa, wo die Gewitter selten sind, wird man dieses Verbrennen schwer begreifen können, hingegen unter dem Aequator erscheint es ganz offenbar, denn daselbst gehen das ganze Jahr, jeden Tag, ich möchte sagen jeden Augenblick die elektrischen Entladungen in der Atmosphäre ununterbrochen fort, in dem Maasse, dass ein Beobachter, der ein sehr feines Gehör hätte, beständig das Getöse des Donners hören könnte *).

Da die Verbrennungsprodukte des Kohlenwasserstoffgases Wasser und Kohlensäure sind, so ersieht man bestimmt bei den Quellen von brennbaren Gasarten, so wie bei den Vulkanen das Bestreben, die Menge der atmosphärischen Kohlensäure zu vermehren.

Hier folgt noch kurz die Wiederholung der hauptsächlichen, in dieser Abhandlung enthaltenen, Thatsachen:

*) Ich muss hier gelegentlich erwähnen, dass man diesen ununterbrochenen elektrischen Entladungen mitten in einer mit Feuchtigkeit geschwängerten Luft das Entstehen des grössten Theiles der Salpetersäure, welche mit Basen verbunden, den auf der Erdoberfläche vorkommenden Salpeter bildet, zuschreiben muss. Liebig hat nachgewiesen, dass das Gewitterwasser Salpetersäure enthält, und in der Gegend von Riobamba habe ich beobachtet, dass der Salpeter sich vorzugsweise an den Orten bildet, wo die Gewitter häufig sind.

1) Die Miasmen bilden sich durch die Zersetzung der vegetabilischen Substanzen unter dem Einflusse von Wärme und Feuchtigkeit.

2) Die Miasmen scheinen in der Luft suspendirt zu sein, und man kann sich von ihrer Gegenwart durch die Bestimmung eines ihrer Bestandtheile auf organisch-analytischem Wege überzeugen.

3) In der Luft ist ein wasserstoffhaltiges Princip vorhanden, wahrscheinlich Kohlenwasserstoffgas.

Man könnte einwerfen, dass dieses Wasserstoff-Princip nur der Luft einer grossen Stadt, wie Paris, eigenthümlich sei, und dass man es in einer Luft aus entlegenern Orten nicht wieder finden werde. Wäre dem also, so geben doch immer meine Versuche das interessante Resultat, dass die Luft der Städte sich deutlich durch den Gehalt an einer besondern Gasart von der Landluft unterscheidet. Uebrigens wird die Frage, ob dieses Princip der Atmosphäre angehört, bald gelöst sein, denn ich gedenke meine Versuche darüber auf den Gipfeln der Alpen oder Pyrenäen anzustellen.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Neuer Alcohol.*

Dumas hat kürzlich der Pariser Akademie einen neuen Alcohol vorgezeigt, welchen er gemeinschaftlich mit **Peligot** dargestellt hatte. Er las darüber folgende Notiz vor (L'Instit. 2e Ann. Nr. 68.)

1) Der Holzgeist constituirt diesen neuen Alcohol. Seine Formel ist $C^4 H^4 + H^4 O^2$, was 4 Vol. seines Dampfes, von 1,11 Spec. Gew. entspricht.

2) Behandelt man Holzgeist mit dem Vierfachen seines Gewichtes concentrirter Schwefelsäure, so erhält man das von Einem von uns entdeckte ätherische Gas, dessen Formel $C^4 H^4 + H^2 O$ ist, welches 2 Vol. Dampf von 1,64 spec. Gew. entspricht. Der Aether des neuen Alcohols zeigt die merkwürdige Eigenschaft, dass er von gleicher Zusammensetzung und von derselben Dichtigkeit als der gewöhnliche Alcohol ist.

3) Holzgeist mit Schwefelsäure und Seesalz behandelt giebt einen, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen, einige Grade unter 0^0 flüssigen, Chlorwasserstoffäther.

4) Durch Behandlung mit Jod und Phosphor erhält man einen flüssigen und ziemlich flüchtigen Jodwasserstoffäther, dessen Formel $C^4 H^4 + I^2 H^2$ ist.

5) Destillirt man ein Gemenge von Oxalsäure, Schwefelsäure und Holzgeist, so entsteht ein fester, in schönen Blättchen krystallisirbarer Körper. Es ist diess der neue Oxaläther, $C^4 H^4 + C^4 O^3 + H^2 O$. Dieser Aether ist vollkommen flüchtig und giebt mit flüssigem Ammoniak Oxamid, mit trokkenem Ammoniak eine Verbindung, welche dem Oxamethan entspricht.

6) Durch Destillation von Holzgeist mit concentrirter Essigsäure und Schwefelsäure erhielten wir einen neuen, flüssigen Essigäther, $C^4 H^4 + C^8 H^6 O^3 + H^2 O$.

7) Holzgeist mit Benzoësäure und Schwefelsäure behandelt gab einen flüssigen Benzoëäther, $C^4 H^4 + C^{28} H^{10} O^3 + H^2 O$.

8) Mit Schwefelsäure und Salpeter erhielten wir einen salpetrigen Aether, welcher sich dadurch auszeichnet, dass er, wenn man ihn weit unter das Rothglühen erhitzt, detonirt. Er ist flüssig, sehr flüchtig, besitzt eine bernsteingelbe Farbe, gerade wie der gewöhnliche salpetrige Aether; er ist schwerer als Salzwasser, folglich auch schwerer als reines Wasser.

9) Destillirt man Holzgeist mit Chlorkalk, so erhält man Chloroform $C^8 H^2 Cl^6$, völlig dem analog, welchen dieselbe Behandlung des Alcohols und des Acetons giebt.

10) Holzgeist mit Schwefelsäure und Baryt behandelt gab eine den schwefelweinsauren Salzen ähnliche Verbindung. Sie krystallisirt in breiten viereckigen Tafeln; ihre Formel ist $[(C^4 H^4 + SO^3 + H^2 O) + Ba O + SO^3] + H^4 O^2$. Unter der Luftpumpe verliert sie $H^4 O^2$. Bei der Destillation giebt sie ein Oel, wie das gewöhnliche schwefelweinsaure Salz. Ein ähnliches Oel erhält man durch Destillation von Holzgeist mit dem zehnfachen seines Gewichtes Schwefelsäure. Dieses Oel, dessen Formel $C^4 H^4 + SO^3 + HO^{1/2}$ ist, ist dem neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoffe von Sérullas analog. Das entsprechende Kalksalz zerfliesst an der Luft.

11) Wir haben auch einen flüssigen Chlor-Kohlensäure-Aether dargestellt, so wie einen Citronensäure-Aether, aber bis jetzt noch nicht analysirt.

Unter den von uns dargestellten Körpern zeigen viele sehr sonderbare und interessante isomerische Verhältnisse. In einer Abhandlung werden wir uns genauer auf die Vergleichung dieser isomerischen Körper einlassen. Wir glauben auch, dass es unter den bekannten organischen Stoffen wohl keine giebt, welche so deutliche Verbindungen und so bestimmte Erscheinungen zeigt, als der Holzgeist. Mit diesem Körper lässt sich viel leichter umgehen, als mit dem Alcohol, und desshalb hof-

fen wir, dass man aus ihm Aetherarten darstellen kann, welche bis jetzt der Alcohol noch nicht gegeben hat.

---

2) *Verfahren, das Papier von Chlor zu befreien.*

Von

NITSCHE.

(Aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. Zweite Lieferung 1834. p. 127.)

Die Forderung an die Feinheit der Papiere ist jetzt so gross, dass dem Verlangen nicht mehr auf natürlichem Wege genügt werden kann und künstliche Mittel an deren Stelle treten müssen. Die Bleiche mit Chlor ist wohl das schnellste und billigste Verfahren, sie giebt dem Papier eine schönere Weisse, als durch das feinste Material zu erreichen ist, jedoch entsteht dadurch ein grösserer Nachtheil, indem das Chlor den Papieren die Dauer nimmt und Acten u. s. w., zu welchen dieselben benutzt werden, der Vergänglichkeit unterworfen sind. Mehrere Chemiker und Papierfabrikanten haben sich bemüht, ein Mittel ausfindig zu machen, dem Papierstoff jede Spur Chlor zu entziehen, wodurch die Zerstörung gehemmt ist, unbeschadet der Weisse des Fabrikats. Die Entfernung des Chlors ist theils durch Ammoniak, theils durch eine Lauge von Pottasche zu erreichen.

Ammoniak zum Entsäuern anzuwenden ist am billigsten, da man sich das Ammoniak aus Urin, welcher in Fäulniss übergegangen, selbst bereiten kann. Es ist hierbei jedoch zu bemerken, dass man den Stoff nicht länger im Holländer lassen darf, als zum Auswaschen nöthig ist, denn der Urin greift das Eisen an und verursacht sodann leicht Eisenflecke im Papier. Nach der andern Methode wendet man ein Pfund Pottasche in Wasser aufgelöst zu einer Holländerleere von 55 bis 60 Pfund Stoff zu 3 Ries Papier an. Der Centner Pottasche kostet 8 Thlr., es betragen demnach die Kosten für ein jedes Ries einen halben Sgr. Es wird gewiss kein Fabrikant diese Ausgabe scheuen, um den so wichtigen Zweck zu erreichen.

Das Verfahren selbst besteht in folgendem:

Wenn der gebleichte Stoff als Halbzeug in den Holländer gelassen, und dieser mit Wasser angefüllt ist, so wird der

Holländer verschlagen, indem man durch Vorsetzen einer Holzscheibe das Waschen verhindert; dann giesst man 2 Eimer, jeden zu etwa 10 Quart, Ammoniak hinzu, und lässt es 15 bis 20 Minuten mit dem Stoff sich vereinigen. Dann wird die Waschscheibe eingesetzt, der Stoff auf die gewöhnliche Art gewaschen und zu Gangzeug gemahlen. Nach etwa 15 Minuten wird sich durch einen Versuch mit Lackmuspapier ergeben, dass die Säure gänzlich verschwunden ist. Bei Anwendung der Pottasche nimmt man 1 Pfund davon in einen Eimer Wasser, löst auf und verfährt damit wie oben.

Mehreren Fabrikanten wird dieses Verfahren bekannt sein, sollte diess jedoch bei Vielen nicht der Fall sein, so werde ich mich freuen, dadurch im Allgemeinen nützlich zu werden.

---

3) *Ueber die Scheidung der Bittererde von Kali und Natron*

bemerkt J. Liebig in den Annalen der Pharmacie Bd. XI. p. 255 folgendes:

Die Umständlichkeit der gewöhnlichen Scheidungsmethode dieser Körper veranlasst mich, eine andere in Anregung zu bringen, die ich dem Wesen nach zur Prüfung des Bittersalzes auf einen Gehalt an Glaubersalz (*Mag. für Pharmacie*, Bd. 35. p. 118) vorgeschlagen habe. Nach diesem Verfahren wird das Bittersalz mit Schwefelbaryum gefällt, wodurch alle Bittererde von dem Natron abgeschieden wird; letzteres bleibt als Schwefelnatrium gemengt mit einem Ueberschuss von Schwefelbaryum in der Auflösung zurück, und durch Neutralisiren mit Schwefelsäure, Abdampfen und Glühen erhält man den Gehalt an Glaubersalz mit aller Schärfe, die man nur verlangen kann. Es versteht sich von selbst, dass dieser Weg auch zu solchen Scheidungen mit dem nämlichen Erfolge benutzt werden kann, wo die Alkalien und die Bittererde an andere Säuren gebunden sind. Direkte Versuche, die ich durch Herrn Demarcay anstellen liess, haben ganz zuverlässige Resultate gegeben. Zuweilen erhält man in der Flüssigkeit, woraus die Bittererde mit Schwefelbaryum gefällt war, nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure und sodann mit Ammo-

niak, vermittelst phosphorsauren Ammoniaks, noch eine schwache Trübung, allein diese rührte stets von Kalk her, von dem die gewöhnliche Bittererde selten ganz frei ist.

Zum Fällen nimmt man krystallisirtes oder mit kaltem Wasser abgewaschenes Schwefelbaryum, so wie es sich aus einer gewöhnlich heissen Auflösung eines stark geglühten Gemenges von Schwerspath und Kohle absetzt.

Die Anwendung des Aetzbaryts, anstatt des Schwefelbaryums, giebt ganz dasselbe Resultat.

---

*4) Feine Räucherlinktur und Räucherpapier nach Creutzburg *)*

Der Verfasser verwirft die gewöhnlichen Räucherpulver aus zureichenden bekannten Gründen, und empfiehlt dafür die Bereitung von Räucheressenzen, wie sie auch bereits häufig angewandt werden. Als ganz vorzüglich wird die nach folgender Vorschrift bereitete Tinktur von ihm und Hofr. Buchner empfohlen:

Rp. Caryophyllor. aromat.
Cort. cascarill.
Semin. amomi
Olibani aa ℥ß
Rad. irid. florent. ℥ij
Benzoës
Cort. cinnamom. ceylonens. aa ℥j
Nuc. moschat.
Bals. peruv. (vel opobals.) aa ℥ij
Styrac. liquid. ℥vj
Vesic. mosch. ℥j (vel mosch. opt. c. sacch. trit. gr. v).
Ol. bergamott. ℥j
„ de cedro
„ lavendul. aa ℥ß
„ foenicul.
„ rosar. aa gtt. x
Spir. vini a 30° B. ℔j

*) *Repertorium für die Pharmacie*, Bd. XLVIII. 372.

Hinzufügen könnte man allenfalls noch etwas Neroliöl, und auch noch etwas Sassafrasöl, wenn letzteres unverdorben ist.

Die gröblich gestossenen Species könnten wohl (die Harze ausgenommen) für sich digerirt werden, — allein da diess mit Verlust und Weitläufigkeit verbunden ist, so thut man besser, alles zusammen in eine Flasche zu bringen. Man digerirt das Ganze etwa acht Tage lang in der Wärme unter öfterem Umschütteln, und wenn sich dann die Flüssigkeit ruhig geklärt hat, so giesst man dieselbe hell ab, und digerirt den Rückstand noch einmal mit 8 Unzen Weingeists, wo man denn noch eine ziemlich starke Tinktur erhält, welche man zu der ersteren stärkeren hinzumischt.

Die von der zweiten Extraction verbleibenden Species sind aber noch so stark mit Wohlgeruch geschwängert, dass dieselben als feines Räucherpulver verbraucht, oder unter ein solches, schon fertiges, gemischt werden können. Zehn Tropfen dieser Räuchertinktur, wenn dieselbe auf eine heisse Stelle getröpfelt wird, erfüllen ein ziemlich geräumiges Zimmer mit dem angenehmsten Wohlgeruch.

Tränkt man mit der Räuchertinktur Papier, so erhält man das *Räucherpapier*. Man wählt dazu geleimtes, nicht zu starkes, aber auch ein nicht zu feines Papier, welches der Eleganz wegen verschieden gefärbt sein kann, doch darf dasselbe nicht geglättet sein, so wie dasselbe auch durch und durch gefärbt sein muss, wie diess der Fall bei dem rothen und blauen Conceptpapier ist.

Man streicht das Papier mittelst eines Pinsels wiederholt an, während man es inzwischen jedesmal für sich, ohne es zu erwärmen, trocken werden lässt. An Eleganz gewinnt das Räucherpapier, wenn man die Räuchertinktur so oft aufträgt, bis auf der Papierfläche ein Lackglanz zum Vorschein kommt.

Wenn das mit Räuchertinktur lackirte Papier trocken ist, so schneidet man dasselbe in kleine längliche Stückchen, am besten so, dass man die, bis zu Sedez zerschnittenen Blättchen noch einmal der Länge nach theilt, wodurch also der Bogen in 32 Stückchen zerschnitten wird.

Die Anwendung dieses Räucherpapiers ist sehr bequem.

Man legt nur ein Stückchen davon auf den heissen Ofen, oder fährt damit über einer Lichtflamme schnell hin und her, damit es sich nicht selbst entzünde. Zur Räucherung eines nicht zu grossen Zimmers ist die Hälfte eines Stückchens, also $^1/_{64}$ Bogen hinlänglich.

Ein Bogen Papier erfordert etwa sechs Drachmen Räuchertinktur, um denselben in Räucherpapier zu verwandeln. Die Verwahrung des Räucherpapiers geschieht am besten auf die Weise, dass man dasselbe im kleingeschnittenen Zustande in festen Schichten auf einander in Wachspapier fest und doppelt einwickelt, — allenfalls noch in ein Zuckerglas verschliesst, und an einem kühlen Ort aufbewahrt. Dass man davon nicht viel auf einmal vorräthig aufstreicht, versteht sich von selbst.

---

5) *Ueber die Verfälschung des Mehles,*

von

DUBUC.

(L'Institut, 2e Ann. Nr. 73.)

Herr Dubuc, Vater, aus Rouen, theilte letzthin der Pariser Akademie Einiges über mechanische und chemische Verfahren zur Erkennung des Gemenges von Kartoffelstärke und anderen fremdartigen Ingredienzien im Waizenmehle mit. Hier folgt der Auszug dieser Abhandlung.

Man verfälscht das Mehl durch die Stärke, um einen unerlaubten Gewinn zu machen, wenn die Stärke billiger ist, als das Mehl, auch um dem Mehle eine weissere Farbe zu verleihen. Ferner wird das Mehl durch Roggen, Reis, Gerste, Bohnen u. s. w. verfälscht.

Wenn die Menge Stärke mehr als ein Zehntel des ganzen Mehles beträgt, kann man es schon mit blossem Auge oder mit Hülfe einer guten Loupe auffinden; die Stärke unterscheidet sich durch ihre ungleiche eckige Form und durch den glimmerartigen Glanz ihrer kleinen Theilchen. Man muss dabei berücksichtigen, dass das Mehl glimmerartig glänzende Körper enthalten kann.

Im Wasserbade getrocknet zeigt das Mehl, unter der Loupe betrachtet, die Stärke um das Doppelte vergrössert; ein Zwanzigstel Zusatz von Stärke kann also noch aufgefunden werden. Ist die Stärke gemahlen und gebeutelt worden, so muss man zu folgendem Verfahren seine Zuflucht nehmen.

1stes Verfahren. Ein Gefäss, worinnen sich 1 Kilogramm Waizenmehl befindet, das mit der Hand etwas eingedrückt ist, enthält fast 1½ Kilogr. gewöhnliche käufliche Stärke.

Nehmen wir nun an, das Mehl sei mit dem Viertel seines Gewichts Stärke verfälscht, so muss das Probirgefäss wenigstens 36 Unzen oder 1,130 Gr. von diesem Gemenge enthalten. Man kann also immer bestimmen, wenn man als Basis dieser Operation das specifische Gewicht dieser beiden Substanzen annimmt, mit Hülfe eines gut tarirten Gefässes, ob im Mehle Stärke vorhanden ist, selbst bis zu $\frac{1}{10}$ seines Gewichts.

2tes Verfahren. Es ist bekannt, dass unser bestes Mehl bis zu $\frac{1}{3}$ seines Gewichts Kleber enthält, und dass die Kartoffelstärke und das Stärkemehl der Cerealien keinen Kleber enthalte; daraus folgt folgendes Verfahren:

Man nehme 4 Unzen gutes Waizenmehl und 2 Unzen lauwarmes Wasser, knete und zerreibe dieses wohl mit einander 8 bis 10 Minuten lang; man erhält so einen festen, bildsamen und elastischen Teig. Diesen bringe man in lauwarmes Wasser und zerdrücke ihn zwischen den Fingern. Auf diese Art wird alles Stärkemehl und aller Schleimzucker des Mehls entfernt; als Rückstand bleibt Kleber. Er beträgt hier 6 Quentchen.

Angenommen also, das Mehl sei mit dem Viertel seines Gewichts Stärke, Stärkemehl u. a. gemengt, so müssen 4 Unzen von diesem Gemenge, statt 6 Quentchen Kleber, nur 4½ geben, und noch weniger, wenn das Stärkemehl noch mehr vorwaltet.

Da das Waizenmehl eine stickstoffhaltige Substanz ist, sagt Dubuc, und das Kartoffel- und Stärkemehl nicht, so müssen sie sich durch Reagentien unterscheiden lassen. Diese Reagentien sind Salpetersäure, Salzsäure und flüssiges salpetersaures Quecksilber.

Folgendes sind die Reactionen:

1) *Salpetersäure* färbt reines Waizenmehl sehr schön

orangegelb; die Farbe der Stärke und des Stärkemehls wird aber durch sie nicht verändert.

2) *Salzsäure* (reine) färbt gutes Mehl dunkelviolet, löst die Stärke auf, und bildet damit eine etwas klebrige, ganz farblose Flüssigkeit, die durch Alkalien zersetzt wird.

3) *Salpetersaures Quecksilber* färbt Mehl dunkelroth, und verändert die natürliche Farbe der Stärke nicht.

Versuche mit Salpetersäure.

1) Man menge 50 Gram. Salpetersäure mit 50 Gram. reinem Mehl; das Gemenge wird sich erhitzen, und in wenig Stunden alle Nuancen von Gelb bis zum schönen Orangegelb zeigen.

2) Gleiche Theile Säure und Stärke entwickeln keine Hitze und bewirken keine Farbenveränderung.

3) 80 Gr. reines Mehl, 20 Gr. Stärke, 100 Gr. Salpetersäure; die Farbennüance des Gemenges erscheint citronengelb und nicht orangegelb.

4) Gleiche Theile Stärke und Mehl und die doppelte Menge Säure geben eine blassgelbe Farbe. Also je mehr das Mehl Stärke enthält, um so weniger wird es durch die Salpetersäure gefärbt.

Versuche mit Salzsäure von 21°.

1) Gleiche Gewichtstheile Mehl und Säure mit einander gemengt; die Masse wird hellroth, dann violet; endlich nach Verlaufe einiger Stunden ist sie schön indigblau. Durch Erwärmung des Gemenges wird diese Wirkung beschleunigt.

2) Gleiche Theile Stärke und Säure. Das Gemenge nimmt eine Teigconsistenz an, wird dann flüssig und is farblos.

3) 75 Gr. Mehl, 25 Gr. Stärke, 100 Gr. Salzsäure. Das Gemenge wird nur hellviolet. Also jemehr das Mehl Stärke enthält, von desto geringerer Intensität ist die violette Färbung, und umgekehrt.

Versuche mit flüssigem salpetersaurem Quecksilber.

1) 10 Gr. reines Mehl und ein gleiches Gewicht salpe-

tersaures Quecksilber mit einander gemengt. Man erhält einen citronfarbigen Teig, welcher in 2 bis 3 Stunden ins Rothe zieht; seine Farbe ist krapporange.

2) 10 Gr. Stärke und 10 Gr. salpetersaures Quecksilber; keine Verbindung zwischen beiden Substanzen, keine Färbung, selbst nicht beim Stärkemehl der Cerealien.

3) 75 Gr. Mehl, 25 Stärke und 100 Gr. salpeters. Quecksilber; schwach rothe Nüance, nicht krappfarbig.

Je mehr das Mehl Stärke enthält, um desto schwächer wird es durch das salpetersaure Quecksilber gefärbt.

Dubuc schliesst mit den folgenden Bemerkungen. Es ist bekannt, dass das stärkehaltige Mehl weniger Wasser absorbirt, um Teiggestalt annehmen zu können, als reines Mehl.

Neues Probemittel. Wenn Bohnenmehl (farine de harïcots) mit Waizenmehl gemengt ist, so erkennt man diess leicht, wenn man das Mehl zwischen den Händen reibt, oder besser noch, wenn man einen Löffel voll mit etwas kochendem Wasser behandelt. Man erkennt dann das Bohnenmehl bald an seinem eigenthümlichen Geruche.

---

6) Ueber die Reinigung der künstlichen Soda, und Analyse der Soda von Dieuze (Dépt. de la Meurthe.)

Von

Achille Penot.

(Bullet. de la Soc. industr. de Mulhausen, Nr. 34. p. 373.)

Prückner, Fabrikant chemischer Produkte zu Hof, hat in einer von der kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu St. Petersburg gekrönten Preisschrift die Anwendung von Kupferoxyd zur Zersetzung des Schwefelnatriums vorgeschlagen *). Man erhält auf diese Art schwefelsaures Kupferoxyd und kaustisches Natron, und man muss so lange Kupferoxyd hinzusetzen, bis dass die Flüssigkeit durch Bleiweiss oder durch

*) Schweigg.-Seid. Jahrb. und Erdm. Journ. 1833.

Kupfer rein grün gefällt wird. Diess ist dann ein sicheres Zeichen, dass alles Schwefelnatrium zersetzt worden ist.

Den 15ten September 1833 schrieb Herr Colard von Colmar der *Société industrielle de Mulhausen* einen Brief folgenden Inhalts:

„Ich habe gefunden, dass das schwefelsaure Bleioxyd, welches man durch Zersetzung des essigsauren Bleioxyds mittelst Alaun erhält, das vortheilhafteste Mittel ist, zur Zersezzung der Schwefelmetalle, sowohl in ökonomischer Beziehung, als hinsichtlich der Schnelligkeit und leichten Ausführbarkeit der Operation. . . . Nach dem Prückner'schen Verfahren ist das Kupferoxyd viel kostspieliger und ziemlich schwierig darzustellen. . . . Folgendes ist meine Methode: man löst Soda auf und setzt nach und nach zu dieser Lösung wohl ausgewaschenes schwefelsaures Bleioxyd; das Gemenge wird stark umgerührt; man lässt die Masse sich absetzen, und probirt, ob die Flüssigkeit noch Schwefelmetalle enthält, auf die Weise, dass man ein Bleisalz ihr zusetzt, wodurch ein weisser Niederschlag entstehet, wenn alle Schwefelmetalle zersetzt worden sind."

Dieser Brief wurde dem Comité für Chemie der Gesellschaft übergeben, und mir ward der Auftrag ertheilt, die Wirksamkeit des Colard'schen Verfahrens zu prüfen. Die grosse Verwandtschaft des Bleies zum Schwefel lässt voraussehen, dass dieses Verfahren gelingen muss, und diess bestätigt auch die Erfahrung vollkommen. Nach dem Auflösen der schon mit Schwefelmetallen geschwängerten Soda, und Zusatz von Schwefelnatrium zur Flüssigkeit wurde schwefelsaures Blei hineingebracht, und fast augenblicklich erhielt ich eine schwarze Färbung, die durch einen neuen Zusatz von schwefelsaurem Blei im Ueberschusse grau wurde. Die abfiltrirte Flüssigkeit zeigte keine Spur von Schwefelmetall. Der Versuch gelang auch gut durch Zusammenbringen von schwefelsaurem Blei mit reinem Schwefelnatrium. In beiden Fällen bildete sich unlösliches Schwefelblei und schwefelsaures Natron, welches in Auflösung blieb. Es genügt also, um sich vor der oft schädlichen Wirkung der Schwefelmetalle zu bewahren, dem Kalke, welcher zur Kaustilirung des Natrons dienen soll, schwefelsaures Blei zuzusetzen.

Dieses Verfahren ist nicht neu; es ist in der Sodafabrik des Herrn Kestner zu Thann, in den Jahren 1823, 1824 und 1825, angewandt worden, so wie in der zu Dieuze, 1827 und 1828. Man hat dessen Gebrauch aufgegeben, weil man durch die neuern Fabrikationsmethoden der krystallisirten Soda, viel weniger Schwefelmetall als sonst erhält und zur Entschwefelung kein anderes Mittel mehr braucht als das Calciniren der Natronsalze. Die Bildung von schwefelsaurem Blei ist übrigens bei einer Fabrikation im Grossen sehr hinderlich.

Ausser den Schwefelmetallen enthält die Soda noch veränderliche Quantitäten von schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzen, welche durch Zusatz von Schwefelsäure, die Entwickelung von schwefliger Säure bewirken, welche oft sehr schädlich sein kann, wie z. B. bei der kalten Indigoküpe. Die beinahe vollständige Unlöslichkeit des schwefligsauren Kalkes in Wasser, schützt nicht vor dieser Unannehmlichkeit bei der Bereitung des kaustischen Natrons. Ich habe mich überzeugt, dass der schwefligsaure Kalk in kaustischen Alkalien sehr löslich ist. Setzt man eine Auflösung von Soda lange Zeit der Luft aus, so verwandeln sich die schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze in schwefelsaure, welche nicht schädlich sind; da aber dieses Mittel, wegen seiner Langsamkeit, in den Fabriken nicht ausführbar ist, so wäre zu wünschen, dass es durch ein anderes ersetzt würde.

Von allen Sodasorten, welche gegenwärtig im Handel vorkommen, ist die von Dieuze (Meurthe) die stärkste. Sie ist sehr schön weiss und löst sich beinahe vollständig in Wasser auf. Die Auflösung trübt sich nicht merklich und verbreitet einen schwachen Geruch, bei Zusatz von Schwefelsäure. Es schien mir von Interesse zu sein, diese Soda zu analysiren.

10 Grammen verloren, nachdem sie mehrere Stunden lang der Siedehitze des Wassers ausgesetzt wurden, 0,806 Gr.; diess giebt also ihren Wassergehalt an. Nach dem Auflösen und Filtriren blieb ein unlöslicher Rückstand von 0,408 Gr. Zur Auflösung setzte ich nach und nach verdünnte Essigsäure, um sie zu neutralisiren und die Kohlensäure auszutreiben; bei nachherigem Zusatze von neutralem essigsaurem Zink liess ich die Masse 15 Stunden lang in einer wohlverkorkten Flasche stehen.

Dann wurde abfiltrirt, um das gebildete Schwefelzink davon zu trennen; der Niederschlag wurde mit Königswasser gekocht, um ihn in schwefelsaures Zinkoxyd zu verwandeln; die Schwefelsäure wurde mittelst Chlorbaryum davon getrennt. Auf diese Weise erhielt ich 0,761 Gr. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,105 Gr. Schwefel.

Um zu sehen, ob die Auflösung unterschwefligsaure Salze enthält, und um dieselben quantitativ zu bestimmen, wurde Chlorbaryum zugesetzt, wodurch ein weisser Niederschlag entstand, welcher, wie ich später fand, aus schwefelsaurem und schwefligsaurem Baryt bestand. Er wurde abfiltrirt, die Flüssigkeit mit rauchender Salpetersäure gekocht, und dann Chlorbaryum zugesetzt, wodurch ich 0,317 Gr. schwefelsauren Baryt, entsprechend, 0,131 Gr. unterschwefliger Säure erhielt.

Der erste Niederschlag wurde gut mit Salzsäure gewaschen, ausgesüsst, getrocknet und geglüht, und gab 0,279 Gr. schwefelsauren Baryt, was 0,095 Gr. Schwefelsäure entspricht.

Das angesäuerte Wasser, das zum Auswaschen gedient hatte, musste schwefligsauren Baryt enthalten, wenn die untersuchte Soda schweflige Säure enthielt. Um mich dessen zu versichern, kochte ich dieses Wasser unter Zusatz von Salpetersäure, um das schwefligsaure Salz in schwefelsaures zu verwandeln. Es bildete sich wirklich ein Niederschlag, der nach dem Glühen im Platintiegel 0,767 Gr. wog; diess giebt 0,211 Gr. schweflige Säure.

Es wurde nun eine neue Quantität von Soda, auch 10 Grammen, aufgelöst und nach dem Filtriren mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt. Diese Flüssigkeit gab bei Zusatz von Silbersolution, einen Niederschlag von 0,312 Gr. Chlorsilber; dieses entspricht 0,077 Gr. Chlor.

Nach dem Ausfällen des überschüssigen Silbers mit Salzsäure, wurde die Auflösung mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, und kleesaures Ammoniak hinzugesetzt; ich erhitzte und liess das Ganze 24 Stunden lang stehen, damit sich der

Niederschlag ganz absetzen konnte. Nach dem Glühen wog dieser 0,451 Gr. = 0,199 Gr. Kalk.

Zur Bestimmung der Kohlensäure wurden 2 Grammen Soda aufgelöst, filtrirt und zur Auflösung Chlorbaryum gesetzt; es bildeten sich Aetzbaryt, kohlensaurer, schwefelsaurer und schwefligsaurer Baryt, welche auf einem Filtrum gesammelt wurden. Dieser Niederschlag wurde mit heissem Wasser gewaschen, um den Aetzbaryt aufzulösen, und dann mit Salzsäure, wodurch der kohlensaure Baryt in salzsauern verwandelt und der schwefligsaure Baryt zugleich mit aufgelöst wurde, während der schwefelsaure ungelöst blieb. Mittelst Schwefelsäure wurde dann aller Baryt, den die Salzsäure aufgenommen hatte, gefällt; so erhielt ich 5,253 Gr. schwefelsauren Baryt, davon die schon erhaltenen 0,567 Gr. für das schwefligsaure Salz, wie schon angeführt worden, abgezogen, bleiben 4,486 Gr. schwefelsaurer Baryt auf 2 Grammen Soda, oder 22,430 Gr. auf zehn; diess letztere entspricht 2,118 Gr. Kohlensäure.

Endlich zur Bestimmung des Natrons der Soda, verwandelte ich sie gänzlich in schwefelsaures Salz; dieses wog, nach Abzug des schon vorhandenen schwefelsauren Natrons und Chlornatriums, 13,069 Gr. = 5,726 Gr. Natron.

In der Soda von Dieuze fand ich mit Hülfe verschiedener Reagentien, keine anderen Substanzen als die so eben angeführten.

Die Berechnung der analytischen Producte giebt also für die Soda von Dieuze folgende procentische Zusammensetzung:

Freies Natron	22,97
Kohlensaures Natron	53,17
Schwefelsaures Natron	1,66
Schwefligsaures Natron	2,89
Unterschwefligsaures Natron	2,18
Chlornatrium	1,27
Schwefelcalcium	2,38
Schwefligsaurer Kalk	1,30
Unlöslicher Rückstand	4,07
Wasser	8,06
Verlust	0,02
	100,00.

Prüft man die Soda von Dieuze mit Hülfe des gewöhnli-

chen alkalimetrischen Verfahrens, so bemächtigt sich die Schwefelsäure der Probeflüssigkeit zuerst der freien Soda, und zersetzt dann das kohlensaure, schwefligsaure und unterschwefligsaure Natron, und bildet damit schwefelsaures Natron. Sie zersetzt auch den schwefligsauren Kalk und das Schwefelcalcium, und bildet Gips. Wir haben aber gesehen, dass die Soda von Dieuze 5,726 Gr. Natron enthält; dieses kann 7,635 Gr. Schwefelsäure neutralisiren, was, mit den zur Sättigung von 0,199 Gr. Kalk nöthigen 0,280 Gr., zusammen 7,915 Gr. reine Säure giebt, dieses entspricht 180° auf 10 Grammen oder 90° auf 5 Grammen, mit welchen gewöhnlich operirt wird *). Diess habe ich auch wirklich gefunden, als ich die analysirte Soda mit dem Alkalimeter probirte. Glühet man die Soda von Dieuze vor der Prüfung mit chlorsaurem Kali, so können nur noch die 5,496 Gr. von freiem oder mit Kohlensäure verbundenem Natron Schwefelsäure neutralisiren, und man findet, dass eine solche geglühte Soda ungefähr 86° zeigt.

*) Es ist bekannt, dass zur Prüfung der Soda 10 Grammen in Wasser aufgelöst werden, dass man aber nur mit der Hälfte der Auflösung operirt.

Metallurgische und mineralogische Chemie, besonders in ihrer Anwendung auf Baukunst.

I.

Ueber die theilweise stattgefundene Zerstörung der Zinkbedachungen auf den Königl. Schlössern zu Berlin und Charlottenburg.

(Im Auszuge aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. 1834. Fünfte Lieferung. p. 230)

1) Mittheilung der Königl. Schlossbaucommission.

Seit einigen Jahren hat es sich gezeigt, dass einzelne Tafeln auf den Zinkdächern der Königl. Schlösser zu Berlin und Charlottenburg, so wie die Zinkbekleidung einer eichenen Schwelle am neu erbauten Palmenhause auf der Königl. Pfaueninsel durch Oxydation ganz zerstört wurden. Einen hochlöblichen Gewerbverein erlauben wir uns, unter Ueberreichung einer Darlegung dieser Fälle und einiger Stücke des destruirten Zinks, so wie der Brettschalung, ganz ergebenst zu bitten, dass Hochderselbe diess einer genauern technischen Untersuchung würdigen möge, um für die Folge, bei der allgemeinen Anwendung des Zinks zur Vermeidung ähnlicher Vorfälle geeignete Maassregeln treffen zu können. Die Wichtigkeit der Sache möge unser ergebenstes Gesuch motiviren und entschuldigen. —

Die ersten Spuren einer Destruktion der Zinkbedachung zeigten sich im Spätsommer des Jahres 1829 auf der südöstlichen Seite des Dachs über dem ovalen Saal im Königlichen Schloss zu Charlottenburg. Dieses Dach wurde im Jahr 1810 mit Zink eingedeckt, weil das alte Kupferdach sehr schadhaft geworden war. Man benutzte die Schalung des letztern, um die neue Zinkbedachung auf dieselbe zu legen. Das hierzu verwendete Zink ist von grossem Format, starker Sorte, wovon der Quadratfuss gegen $1\frac{3}{4}$ Pfund wiegen mag.

Seit dem Jahr 1829 bis jetzt wurden noch mehrere Stellen schadhaft, und es mussten mehrere Stücke aufgelöthet werden. Bei Betrachtung ihrer Lage ist leicht zu verfolgen, dass die Schadhaftigkeit immer auf einzelnen Brettern sich besonders zeigte, und nach der Länge derselben am meisten bemerklich ist, ein Zeichen, dass die Beschaffenheit des Holzes wesentlich dabei eingewirkt haben muss. Das Zink war von unten her, da wo es auf der Verschalung aufliegt, oxydirt, in eine blättrige, später staubige weisse Substanz zersetzt worden, und diese Destruktion ging allmälig nach oben zu, so dass die äussere metallische Kruste immer dünner wurde, durch die Oxydation, wobei der Zink einen grösseren Raum einnahm, sich hob, und zuletzt ganz durchgefressen war.

Ganz gleiche Stellen haben sich neuerdings auf dem Dache des hiesigen Königlichen Schlosses, so wie auf dem des Doms gezeigt; doch ist zu bemerken, dass sie bis jetzt nur auf der Süd – oder Südostseite, und in Berlin nur auf *alter* Schalung, welche früher unter Kupferdach lag, sich vorfanden, und es scheint aus ersterm Umstande hervorzugehen, dass die Hitze unter der Bedachung und die erwärmte eingeschlossne Luft im Dachboden vorzüglich bei diesem Phänomen einwirkt, indem sie im Holz vielleicht eine Gährung erzeugt, die durch Entwickelung von Säure dem Zink nachtheilig wird. Ob in den angeführten Fällen die Bretter beim Regenwetter eingedeckt wurden, und dadurch Feuchtigkeit eingelassen worden, die Gährung erzeugen konnte, lässt sich freilich jetzt nicht mehr ermitteln. So viel ergab sich übrigens, namentlich auf dem Dach des Doms, dass die Bretter auf ihrer Oberfläche unter dem Zink destruirt, sehr morsch, braun und gleichsam verkohlt waren, jedoch sich noch nicht bröckelten; einige wa-

ren auch vom Wurm angegriffen, ein Zeichen, dass sie wenigstens früher beim Verbrauch noch viel Saft mögen enthalten haben. Auch erwies sich deutlich, dass das Zink nur an den Stellen gelitten hatte, wo es unmittelbar auf dem Holze aufgelegen hatte, z. B. auf einigen nach aussen zu gebogenen Brettern nur an der convexen Stelle, nicht in der Nähe der Fugen, wo das Zink nicht auflag, am wenigsten in den Falzen. Auf der Bedeckung der Sandstein-Balüstrade, selbst da, wo sie von der Sonne am wenigsten beschienen wurde und mit Kalk in Berührung stand, findet sich keine Spur von Beschädigung. Eben so wenig hat man auf *neuer* Schalung von Kiehnholz, z. B. auf dem Dach des Königl. Schauspielhauses, eine ähnliche Beobachtung gemacht.

Schliesslich muss noch bemerkt werden, dass nach der Beobachtung des Schlossbaumeisters Herrn Rabe auf einer Stelle im Königl. Schlosse zu Berlin die Oxydation des Zinks von der Mitte der Stärke der Platte ausgegangen zu sein scheint, indem oben und unten eine dünne gute Folie zu sehen war; es hat hier nicht ermittelt werden können, ob in diesem Fall nicht eingeschlossene fremdartige Theile diess bewirkt haben, oder ob nicht vielleicht diese Platte durch mehrmaliges Einschmelzen von Abgängen oder zurückgelegten Deckplatten, wodurch Zink sehr verlieren soll, gewonnen wurde.

Die vordern Wände des Palmenhauses auf der Pfaueninsel sind auf einer Schwelle von Eichenholz verbunden, welche mit einem zweizölligen Spunt auf einer Sandsteinplinte ruht. Zwischen dem Eichenholz und dem Sandstein befindet sich eine Lage von starkem Rollblei. Die eichne Schwelle wurde unmittelbar nach dem Strecken derselben mit guten starken Zinkplatten, gross Format, abgedeckt, in der Art, dass das Zink über dem Spunt der Plinte lag, und die Vorderkante mit Bleidübeln befestigt werden musste. Diess geschah etwa Mitte des Monats Juli 1830. Es muss bemerkt werden, dass bei der Zulage anhaltender Regen die Hölzer durchnässt hatte, und dass bei der Beschleunigung, mit welcher dieser Bau geführt werden musste, die Schwelle nicht vorher austrocknen konnte, da auch beim Richten des Gebäudes der Regen anhielt.

Im Spätsommer 1831 bemerkte man zuerst an dieser Zinkabdeckung einzelne schlechte, faule Stellen, die sich so schnell

vermehrten, dass die Bedeckung sorgfältig untersucht wurde. Es ergab sich nun: dass das Zink nur noch aus einer papierdünnen Metallhaut bestand, welche sich leicht wegziehen liess, darunter lag Zinkweiss. Bemerkenswerth war dabei, dass nur allein auf der Vorderfrontschwelle das Zink angegriffen war, diese liegt aber ziemlich rechtwinklich auf dem Meridian und ist daher den Sonnenstrahlen mehr als die Seitenfronten ausgesetzt; letztere blieben gut. Auch waren nicht alle Platten oxydirt, sondern es lag öfters eine gute Platte neben einer schlechten. Beim Wegnehmen dieser Zinkdeckung fand sich das Eichenholz in völlig gutem Stande und nirgends angegriffen.

Zu der so schnellen Zerstörung des Zinks mag jedoch auch die innere Feuchtigkeit des Hauses, das Verdampfen des Wassers beim Heizen im Winter 1830—31 und die Ausdünstung der grossen Menge Pflanzen beigetragen haben; denn alle an den innern Fenstern herabfliessenden tropfbar gewordenen Dünste nahm die Hinterseite der Schwelle auf, durch die Sonnenstrahlen wurden sie nach aussen gezogen und entwikkelten, da sie nicht entweichen konnten, wahrscheinlich so viel Säure, dass das Zink davon angegriffen wurde. Die Schwelle ist jetzt mit gutem Eisenblech, und zwar so abgedeckt, dass das Holz unter der Traufkante noch einige Zoll frei liegt, damit die Feuchtigkeit nach aussen verdampfen kann.

2) Gutachten des Vorstehers der Abtheilung für Chemie und Physik, Herrn Frick.

Die Erfahrungen, welche ich über die Oxydation der Zinkbleche in der Königl. Porzellanmanufaktur gemacht habe, sind folgende:

1) Die Schlämmerei der Königl. Porzellanmanufaktur ist statt des Deckenputzes mit einer Zinkdecke versehen. Die Zinkbleche sind zusammengefalzt und an der hölzernen Schaldecke mit kupfernen Heftblechen befestigt. Diese Zinkbleche sind, da die Decke fast immer kühler als die Luft im Schlämmereilokal ist, stets nass und hängen voller Wassertropfen. Die Temperatur in der Schlämmerei oben an der Decke wechselt zwischen 16 und 20° R. Die Zinkdecke ist, nachdem sie jetzt 13 Jahre alt ist, noch völlig dicht und ohne

Tadel, auch sind die Zinkplatten nur wenig auf der äussern Seite (nach dem Raum der Schlämmerei zu) oxydirt.

2) Bei Anlage der jetzigen Trockenöfen zum Trocknen der Porzellanmassen und Glasurmaterialien war der Raum über den Oefen, in welchen das Trocknen der Porzellanmasse geschieht, mit Schalbrettern in der Form eines Tonnengewölbes bekleidet, und an diese Schalbretter von inwendig eine gefalzte Zinkblechverkleidung angebracht worden. Zwei solcher Räume zum Trocknen der Porzellanmasse waren durch eine Thür verbunden, die von starken kiefernen Tischlerbrettern mit eingeschobnen Leisten angefertigt und überall so in Zinkblech eingelöthet war, dass die Thür in einem luft- und dampffesten Zinkfutteral sass. Die Thür hatte geschmiedete stark verzinnte Bänder, über welche, um die Porzellanmasse vor jeder Verunreinigung mit Eisenoxyd zu schützen, noch starke Ueberzüge von Zinkblech gelöthet waren. Die Temperatur in diesen Trockenräumen steigt bis zu 40° R., bei welcher hohen Temperatur die Luft zugleich so viel Wasserdämpfe als möglich aufgelöst enthalten muss, weil nur unter solchen Umständen die sehr kurze Porzellanmasse beim Trocknen plastisch bleibt. Nach drei Jahren waren die Zinkbleche an der Thür so vollständig in weisses Zinkoxyd verwandelt, dass beim Zuwerfen der Thür das kohlensaure Zinkoxyd in Gestalt von 30 bis 40 Quadratzoll grossen schiefrigen Platten herunterfiel. Dabei hatte diese vollständige Oxydation mehr in der Mitte der Fläche der Thür, als an den Rändern und Seiten Statt gefunden. Als die Thür herausgenommen wurde, fand sich das kieferne Holz, aus welchem sie angefertigt war, vollkommen gut und unverdorben, weder verstockt noch vermodert, nicht einmal angelaufen oder feucht. Da bei einer zweiten Thür dieselbe Erscheinung Statt fand, so habe ich später an die Stelle dieser hölzernen mit Zinkblech verkleideten Thüren andere von massivem einen Viertheil Zoll starken Zink anfertigen lassen, und diese leiden weder durch die Hitze noch durch die Nässe. Auch die Zinkblechverkleidung am innern Raum des Trockenofens, die fast immer mit feuchter Luft von 40° R. in Berührung war, ist in Zeit von fünf Jahren so oxydirt worden, dass sie durch eine Verkleidung von Bleiplatten ersetzt werden musste. Auffallend bleibt es, dass an der Bekleidung des in-

nern Raums des Trockenofens das Zink mehr in graues Oxyd und an der Thür mehr in weisses Oxyd verwandelt war, ungeachtet beide Bekleidungen von gleich starken Zinkblechen zu gleicher Zeit angefertigt und gleichen Einflüssen der Temperatur und der Feuchtigkeit ausgesetzt waren. Ich bemerke noch, dass die inwendige Verkleidung des Trockenofens mit kupfernen Heftblechen an der Schaldecke befestigt war, dahingegen bei den Thürbekleidungen durchaus kein Kupferblech mit dem Zink in Berührung kam, dass die Verkleidung der Schaldecke gefalzt, die Thür aber vollständig in Zinkblech luftdicht eingelöthet war. Bei der Bekleidung der Schaldecke hatte die Oxydation von der äussern Seite des Trockenofens, wo das Zinkblech dem Einfluss der Feuchtigkeit und der hohen Temperatur unmittelbar ausgesetzt war, begonnen, bei der Thür hingegen bemerkte man deutlich, dass die Oxydation an der innern mit dem Holze in Berührung stehenden Seite begonnen, und sich nach der äussern mit der Luft in Berührung stehenden verbreitet hatte.

3) Oft gemachte Erfahrungen haben in der Königl. Porzellanfabrik die unumstössliche Gewissheit gegeben, dass nasse Porzellanmasse, nasser Thon, nasse Porzellanerde nie, selbst nicht bei der gewöhnlichen Zimmertemperatur, mit Zinkblechen in Berührung kommen dürfen, wenn die letzteren nicht sofort angefressen, und vollständig nach und nach oxydirt werden sollen. Ob der geringe Gehalt an freiem Kali oder Natron, den Thon und Porzellanerde enthält, die Veranlassung dazu geben, wage ich nicht zu entscheiden, da Wasser, welches kleine Mengen Kali oder Natron, eben so wenig wie dasjenige, welches schwefelsaure Erdensalze aufgelöst enthält, während zehn Jahren eine bedeutende Oxydation auf Zinkblechen hervorbringt. Dahingegen werden Gefässe von Zinkblech von Urin in wenigen Monaten durchgefressen.

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Zinkbleche, deren man sich gewöhnlich und besonders bei Bauten bedient, die dem Mindestfordernden zur Ausführung überlassen werden, oft schon beim Eindecken unganze und über einander gewalzte Stellen haben, die der Witterung ausgesetzt sehr schnell sich oxydiren. Es ist daher rathsam, die Zinkbleche vor dem Eindecken sehr gut zu sortiren, sie besonders etwas zu biegen,

bei welcher Gelegenheit die Fehler sichtbarer werden, und auch die ganze Zinkeindeckung nach Verlauf eines Jahres sorgfältig zu untersuchen. Früher selbst Besitzer einer Fabrik, in welcher Bleiplatten von allen Stärken gewalzt wurden, habe ich oft Gelegenheit gehabt zu bemerken, dass, wenn das Blei beim Plattengiessen auf der Oberfläche nicht von allem Bleisuboxyd (Bleiasche) vollständig gereinigt war und die Bleiplatten nicht bei der gehörigen Temperatur gegossen wurden, von solchen Bleiplatten gewalztes Deckblei, wenige Jahre der Witterung ausgesetzt, löchrig und schlecht wurde. Ob nicht auch ähnliche Erscheinungen als Folge schlecht gegossener Zinkplatten Statt finden können, wage ich nicht zu entscheiden, weil mir darüber Erfahrungen fehlen.

3) *Gutachten des Herrn Fuss.*

In Folge einer Verabredung mit dem Königl. Hofbaurath Herrn Stüler beabsichtigte ich einen Theil des Königl. Schlosses in Charlottenburg, auf welchem die Zinkbedachung stark destruirt ist; es wurden in meiner Gegenwart mehrere Stellen der Zinkdachung aufgebrochen. An der einen Stelle fand sich das Holz überall gleichförmig etwas feucht, ohne jedoch angegriffen zu sein. Die Zinktafeln waren mit kupfernen Heftblechen befestigt, nicht aber an den Stellen, wo die Heftbleche sassen, destruirt, sondern häufig ganz entfernt und getrennt von denselben; in der Mitte der Tafeln, und zwar immer da am stärksten, wo die Zinktafeln das Holz am innigsten berührten. An den Stellen, wo die Köpfe der eisernen Nägel, mit denen die Bretter aufgenagelt sind, die Zinktafeln berührten, war eben so wenig, wie an den Heftblechen, eine Destruktion des Zinkes zu sehen. Die Menge des unter einer destruirten Stelle befindlichen Zinkoxydes mochte von 3 bis 9 Loth betragen.

An der andern Stelle, welche aufgedeckt wurde, stellte sich ein anderes, über die Natur der Zinkdestruirung Aufschluss gebendes Verhältniss dar. Hier war eine Gränze zwischen trocknem und sehr feuchtem Holze sichtbar. Das trockne Holz war äusserst gesund und stark harzig, das feuchte Holz sehr angegriffen, bröcklig und braun; ein Strom warmer Luft be-

rührte das Gesicht, wenn man es über das Holz hielt, und zeigte deutlich beim Berühren mit der umgekehrten Hand eine erhöhte Temperatur. Das feuchte Holz befand sich in einer vollständigen Gährung; alle Symptome derselben waren vorhanden. Die Zinktafeln waren weder an den kupfernen Heftblechen, noch an den Stellen, wo sie die eisernen Nägelköpfe berührten, destruirt, sondern ebenfalls in der Mitte der Tafeln, da wo sie in der innigsten Berührung mit dem Holze standen; hier aber nur diejenigen, welche über dem feuchten, in Gährung befindlichen Holz lagen. Die über dem gesunden Holze gelegenen Zinktafeln zeigten keine Spuren von Destruirung, höchstens dass an den Stellen, wo die über dem feuchten Holze gelegenen Zinktafeln die völlige Destruktion zeigten, ein Häufchen Zinkoxyd von ½ bis 1 Loth sich angesammelt hatte. Auf dem feuchten Holze lagen unter den destruirten Stellen Mengen von 6 bis 8 Loth gebildeten Zinkoxyds. Das in Rede stehende Dach, auf welchem diese beiden Aufdeckungen gemacht wurden, hat eine solche Lage, dass es die Mittags- und einen Theil der Abendsonne bekommt. Dasselbe Dach überdeckt einen unzugänglichen 2½ bis 3 Fuss hohen Raum, ohne Luken, in welchem also gar kein Luftwechsel Statt finden kann, der deshalb sehr dumpfig ist.

So sehr ich anfänglich als die Ursache der Destruirung der Zinkdächer den Kontakt mit einem zweiten Metalle vermuthete, so bin ich doch bei Anschauung der eben erwähnten Verhältnisse überzeugt, dass dem nicht so sei, sondern andere Ursachen gewirkt haben müssen, worin ich noch mehr durch die Anschauung der beim Palmenhause auf der Pfaueninsel vorgekommenen Destruirungen bestärkt wurde, indem es bei diesen gänzlich an einem zweiten Metall fehlte, welches durch Kontaktelektricität Ursache der Zerstörung hätte sein können.

Am 2. März v. J. hatte der Herr Baurath Stüler die Güte, mit mir das Palmenhaus auf der Königl. Pfaueninsel zu besuchen, wo ich durch die Zuvorkommenheit des Herrn Bauinspektors Schadow Gelegenheit fand, die bei den am Palmenhause vorgekommenen Destruktionen vorhanden gewesenen Umstände näher kennen zu lernen. Im Palmenhause selbst befindet sich fortwährend eine Temperatur von 15 bis 16° R., und fast immer nahe das Maximum der Wasserdämpfe, welches

theils durch feine Staubregen, die mit Gartenspritzen gemacht werden, theils durch über den Heitzungskanälen befindliche Wasserbecken, aus denen allein täglich 5 bis 6 Kubikfuss Wasser verdampfen sollen, zu erhalten gesucht wird. Diese warme und äusserst feuchte Luft schadet dem Zinkdache des Palmenhauses nicht, obgleich es ganz nach gewöhnlicher Weise mit kupfernen Heftblechen u. s. w. gedeckt ist, weil durch vielfach angebrachte Ventilatoren (von denen mehrere nie ganz geschlossen werden können) die unter das Dach kommende warme und feuchte Luft immer abgeführt werden, und ein starker Luftwechsel unter demselben Statt finden kann. Der vor 2 J. ganz mit Zink beschlagenen Schwelle, die mit ihrer Front nach Süden liegt, schadeten die Wasserdämpfe aber so, dass das Zink in der ganzen Länge der Schwelle nach einem Jahre völlig destruirt war. Bei Erneuerung des Zinkbeschlages an dieser Schwelle wurde in der Brüstung derselben ein Raum von 2 Zoll in der ganzen Länge der Schwelle frei gelassen, und noch ist nicht die geringste Spur von Destruirung an diesem zweiten Zink zu sehen. Diese Abänderung erlaubt der warmen feuchten Luft durch die Poren des Holzes an der vom Beschlag nun frei gelassenen Stelle hindurch freien Abzug und ungehinderten Wechsel, während anfänglich im Holze, so wie zwischen dem Holz und dem Zinkbeschlag, ein Stagniren der warmen feuchten Luft Statt finden musste, wovon einzig und allein die Destruirung des Zinks die Folge war, da, wie bereits erwähnt, in diesem Fall ein zweites Metall gänzlich fehlt.

Aus den hier angeführten Fakten, so wie aus mir vom Herrn Hofbaurath Stüler gegebenen Versicherungen, dass sowohl auf der Domkirche, als auch auf dem hiesigen Königl. Schlosse, die Destruirung der Zinkbedachung nur über engen dumpfigen Räumen Statt gefunden habe, glaube ich auch dahin entscheiden zu können: die Anwendung kupferner Heftbleche für unschädlich, einen dumpfigen Raum ohne Luftwechsel unter der Zinkbedachung aber für sehr nachtheilig, die Destruktion höchst befördernd, zu halten.

Die Feuchtigkeit gänzlich unter dem Zink abzuhalten, ist unmöglich, eben so wenig lässt sich ein passender Anstrich finden, der die Bretter von dem Zink trennte. Es bleibt dem Baumeister daher nichts anderes übrig, als Zinkbedachung nur

über solche Räume zu legen, in denen ein gehöriger Luftwechsel möglich ist.

Die fortgesetzten Lokaluntersuchungen über die Destruktion der Zinkbedachungen, zu denen mir Herr Hofbaurath Stüler mit der grössten Zuvorkommenheit behülflich war, haben meine frühere Aeusserung über diesen Gegenstand vollkommen bestätigt, ja ich möchte fast sagen ausser allen Zweifel gesetzt. Am 30. November v. J. besuchte ich in Gesellschaft des Herrn Stüler das Dach der hiesigen Domkirche, wo sich auf der südlichen Seite des an der hintern (östlichen) Fronte befindlichen Frontispiz bedeutende, auf der nördlichen Seite keine Destruktionen vorfanden, jedoch eine schon merkliche Oxydation an den auf dem Holze aufliegenden Flächen der Zinktafeln, wie die aus dem Fach herausgeschnittenen Proben beweisen. Der ganzen Länge des Dachs nach, zwischen dem Zinkdach und dem Gewölbe des Schiffs der Kirche, ist freier Luftzug, der Raum nach dem Frontispiz hin hat aber fast gar keinen Luftzug und ist sehr niedrig.

Ich vermuthete, dass das Zink auf dem Dache über dem Schiffe wenig oder gar nicht angegriffen sein möchte, und liess zu dem Ende an verschiedenen Stellen die Zinktafeln aufschneiden, wobei ich besonders darauf sah, dass es an solchen Stellen vorgenommen wurde, wo das Zink mit dem Holze in sehr inniger Berührung stand. Es fand sich wirklich wie ich vermuthet hatte, und es war sehr auffallend, dass da, wo durch lokale Umstände der Luftzug unter dem Dache noch vermehrt wirksam gewesen war, sich keine Destruktion vorfand, obgleich alles Zink zu einer Zeit auf das Dach gebracht worden war. Ein Stück von der Ostseite des Dachs, über der Ausgangsthür, zeigte nur eine schwache Oxydation. Ein Stück von der Südseite des Dachs, über einem schlecht schliessenden Fenster, welches oft geöffnet wird, und in dessen Nähe sich auch eine Thür befindet, war gar nicht angegriffen, seine innere Seite war noch vollkommen rein. Ein Stück von der Westseite des Dachs, über einem gut schliessenden Fenster war nur schwach oxydirt. Auf der Nordseite des Dachs liess ich nichts öffnen, weil sich dort keine Destruktionen zeigten, indem dort die dazu erforderliche Erwärmung durch die Sonne fehlt.

An demselben Tage besah ich auch die Lokalität auf dem Dache des hiesigen Königl. Schlosses, wo sich die zuerst zur Sprache gebrachten Destruktionen der gewöhnlichen Zinkbedachung gezeigt hatten. Sie waren auf dem Dache über dem grossen Portal an der Schlossfreiheit ganz in der Nähe des daselbst befindlichen sogenannten Wassergehäuses. Der Raum unter diesem Dache steht mit den übrigen angrenzenden luftigen Bodenräumen in keiner Verbindung, kommunicirt aber mit dem Wassergehäuse selbst, weshalb es darin fortwährend feucht ist; er ist auch sehr niedrig. Die bedeutendsten Destruktionen hatten auf der südlichen Seite dieses Daches Statt gefunden. Hier finden sich sonach alle die Zerstörung begünstigenden Elemente, Mangel an Luftwechsel, Ueberfluss an Wasserdämpfen, bedeutende Erwärmung von Aussen vereinigt, und es könnte dieser Fall zu einer genügenden Beweisführung meiner Aeusserung dienen. Unter der übrigen Zinkbedachung des Königl. Schlosses befinden sich nur Räume mit gutem Luftzuge, woher sich denn auch nirgends weiter Destruktionen vorfanden.

Als Beispiel, dass ausnahmsweise sich auch eine Destruktion des Zinks durch sogenannte Walzschiefer veranlasst vorfinden kann, habe ich eine Probe vom südwestlichen Dache des Königl. Schlosses beigelegt, an welcher deutlich zu sehen, dass in solchen Fällen die Destruktion durchaus nicht von der Holzseite der Zinktafel ausgeht. Dergleichen Destruktionen haben ihre Ursache in den erwähnten Schiefern des Zinks, sind ganz unabhängig von dem Orte, wo sie sich erzeugen, und können auf keine Weise vermieden werden, es sei denn, dass man an den Zinktafeln beim Sortiren die Walzschiefer bemerkt und dieselben ausschliesst.

Um zu erfahren, welchen Antheil die Feuchtigkeit, und die dadurch erzeugte Gährung oder Fäulniss des Holzes, oder vielleicht gar die Bestandtheile des Holzes selbst haben möchten, hatte ich beschlossen, die Destruktion des Zinks auf Holz künstlich zu erzeugen, und zwar zugleich durch vergleichende Versuche über einem luftfreien und über einem vom Luftwechsel ausgeschlossenen Raum. Zu dem Ende hatte ich 4 Holztafeln von 9 Quadratfuss mit Zink benagelt, und eben soviel Kästen auf ihrer Oberfläche ebenfalls mit Zink benagelt, von derselben Grösse anfertigen lassen. Beim Aufnageln des Zinks

war besonders darauf gesehen worden, dass die Zinktafel in genauer Berührung mit dem Holze war, und um bei etwanigem Werfen des Holzes oder Beuteln der Tafel doch eine Stelle zu behalten, an welcher diess bleiben musste, war die Holzfläche nicht eben, sondern in der Mitte etwas erhaben gehobelt. Die Tafeln sollten zu den Versuchen im luftfreien Raum, die Kästen zu den Versuchen, wo ich unter der mit Holz beschlagenen Zinktafel einen Raum ohne Luftwechsel haben wollte, dienen. Diese Tafeln sowohl als die Kästen wurden mit ihren Zinkflächen in einer Neigung von 20 bis 30° rechtwinklich gegen den Meridian aufgestellt, so, dass sie von der Mittagssonne und von einem Theil der Nachmittagssonne getroffen werden konnten, und die Kästen, zur Vermeidung jedes Luftwechsels in ihrem Innern, an den Seiten mit Erde verschüttet. Eine Tafel und ein Kasten wurden den Einflüssen der Witterung überlassen, die übrigen Tafeln und Kästen erhielten auf der obern Kante 10 bis 12 Einbohrungen bis ⅓ der Stärke des Holzes, sie sollten dazu dienen, dieselbe mit verschiedenen Flüssigkeiten durchs Einziehen in die Poren zu tränken. So wurde nun eine Tafel und ein Kasten durch Eingiessen von Wasser in diese Einbohrungen feucht erhalten; ein Kasten und eine Tafel wurden durch diese Einbohrungen mit einer Auflösung von essigsaurem Kali getränkt, um den vermehrten Einfluss dieses Salzes, welches die Holzarten in vorherrschender Menge führen, kennen zu lernen, und ein Kasten und eine Tafel wurden mit einer verdünnten Auflösung von Hefe, um eine schnelle Fäulniss des Holzes dadurch einzuleiten, mittelst dieser Einbohrungen getränkt.

Diese Versuche waren, wegen meiner mehrmonatlichen Abwesenheit im Sommer vorigen Jahres nicht von mir selbst fortgesetzt worden, sie gaben beim Abschneiden der Zinktafeln von dem Holze kein Resultat, wahrscheinlich in Folge der während meiner Abwesenheit dabei vorgefallenen Fahrlässigkeiten.

4) Gutachten der Abtheilung für Baukunst und schöne Künste.

Um die Feuchtigkeit unter den Zinkdächern zu vermeiden, werden Bohrlöcher in den Schalbrettern, so wie 1 Zoll

breite Zwischenräume zwischen den Schalbrettern hinreichen. Es ist sehr richtig, dass eine Menge Zinkplatten den Keim der Zerstörung in sich tragen, indem das Metall bei der Anfertigung der Platten zum Blechwalzen Oxyd aufgenommen haben kann, was zu Schiefern und Aschflecken Gelegenheit giebt.

II.

Ueber die Anwendbarkeit der Vitriolkies enthaltenden Braunkohle und des Eisenvitriols gegen den Holzschwamm.

Vom

Kaufmann Strützki in Schmiedeberg a. d. Elbe.

(Aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1834. Fünfte Lieferung p. 240.)

Unter allen Nachtheilen, welchen Gebäude jeder Art ausgesetzt sind, ist wohl nächst den Verheerungen, welche durch die Elemente hervorgebracht werden, unstreitig die Verwüstung durch den verwüstenden laufenden Hausschwamm (Xylophagus lacrimans) eine der grössten. Man bemerkt sie am häufigsten in Gebäuden, die schnell, oder auch in einer regnerischen feuchten Jahreszeit aufgeführt worden sind; ferner in solchen, zu denen nicht hinlänglich trocknes Holz, oder wohl gar im Safte geschlagenes und nicht hinlänglich ausgetrocknetes Flössholz angewendet worden ist, und endlich an Stellen, die dem Licht und der Luft wenig Zugang gestatten, und deshalb fortwährend der Feuchtigkeit ausgesetzt sind. Er entsteht am leichtesten an Nadelhölzern, seltener an Eichenholz, lässt aber dasselbe, wenn es mit Nadelholz verbaut ist, nicht, wie man häufig glaubt, unzerstört, sondern äussert seine nachtheilige Wirkung zuweilen so heftig, dass 12 Zoll im Quadrat starke Balken schon in drei Monaten durchfressen sind.

Man bemerkt den Hausschwamm häufig in Balkenkellern, unter den Dielen und deren Unterlagen, in Alkoven, die durch erborgtes Licht erhellt sind und denen Luftzug mangelt, so wie auch da, wo im Innern die Wände verschalt und berohrt sind.

In das Innere des Holzes dringt der Schwamm selbst nicht, sondern zerstört dasselbe durch die von ihm abgesetzte Feuchtigkeit, die aber nicht der gewöhnlichen Einwirkung des Wassers gleich ist, sondern stockend, faulend und zernagend auf das Holz einwirkt, woher denn auch die so schnelle Zerstörung desselben herrührt. Hingegen entsteht der Schwamm nicht, wenn die Feuchtigkeit in Berührung mit Luft und Licht kommen und verdunsten kann, und auch dann nicht, wenn Holz von Wasser immerwährend umgeben ist. Gutes trocknes Holz ist daher nicht genug zu empfehlen.

Man hat, um die Entstehung des Schwamms zu verhüten, die feuchte stockende Luft abgeleitet, indem man unter dem Fussboden des Erdgeschosses mit Steinen gemauerte Kanäle angebracht, die mit einander in Verbindung stehen, in der äussern Plinte anfangen, und in einem Feuerheerd oder in einem Ofen ausmünden. Diese Verfahrungsweise ist zwar sehr zweckmässig, indem hierdurch unter dem Fussboden trockne Luft, wenigstens so lange als die äussere es selbst ist, erhalten werden kann; jedoch ist sie höchst kostbar und macht im Winter die Räume, unter denen die Kanäle liegen, sehr kalt, selbst dann, wenn die an sich schon ansehnlichen Kosten durch doppelte Fussböden vergrössert werden. Man hat auch versucht dadurch die Gebäude vor Hausschwamm zu schützen, dass man die Balkenköpfe und Unterlagen mit gewalztem Blei umlegte, oder auch stark betheerte; indessen ist wenigstens das erste Mittel sehr kostbar, und beide haben sich als unzureichend gezeigt. Denn sollte das Blei wirklich schützen, so hätte man auch unter den Dielen eine gut geschlossene Lage anbringen müssen, da die aus dem Grunde aufsteigenden Dünste sich sonst dennoch den Brettern mittheilen, was denn immer die Erzeugung des Schwamms zur Folge haben könnte, der Zutritt der Luft zum Holz wird weder durch das Blei, noch durch den Theer befördert, und die einmal darin befindliche Feuchtigkeit kann dadurch nicht besser verdunsten. Ein Verkohlen der Balkenköpfe ist ebenfalls nicht ausreichend, da die Feuchtigkeit an der verkohlten Stelle nur so lange vom Holz selbst entfernt bleibt, bis die Kohlentheilchen von derselben gesättigt sind, und keine weitere Feuchtigkeit in sich aufnehmen können.

Nicht ohne Erfolg hat man die Auflösung von Eisenvitriol

angewendet *), und da wo dieses Mittel nicht ausreichte, war, wie ich bestimmt glaube, die Auflösung viel zu schwach verbraucht worden. Auch als Vertilgungsmittel bei schon ausgebrochenem Schwamm ist der Eisenvitriol zu empfehlen, weniger aber möchten die Auflösung von Quecksilbersublimat und verdünnte Schwefelsäure zu rathen sein. Obschon die angeführten Mittel und Verhütungsmaassregeln in einzelnen Fällen nicht ganz ohne Erfolg geblieben, so sind dieselben doch bei weitem nicht hinreichend, um vollkommen beruhigt sein zu können, dass nach deren Anwendung dem Uebel völlig gesteuert sei. Ein Mittel, durch welches Holz für immer vor Schwamm geschützt bleibt, is gewiss wünschenswerth.

Da der zerstörende Hausschwamm fast immer zuerst in den Souterrains anzutreffen ist, so hat man seine Aufmerksamkeit zuvörderst auf das Fundament der Gebäude zu richten, und diesem alle Sorgfalt zu schenken. Gebäude, welche auf einem Grunde stehen, der an sich in geringerer oder grösserer Tiefe feucht ist, oder, wenn derselbe auch sandig ist, in einiger Entfernung von fliessendem oder stehendem Wasser liegt, sind immer einer stärkern oder schwächern Wasserverdunstung ausgesetzt, die in ihrem Innern allmälig Statt findet. Da die Dünste mit der äussern Luft nicht in Berührung kommen, und von dieser mithin nicht aufgenommen werden können, so theilen sie sich solchen Körpern mit, die ihnen am nächsten liegen, und geneigt sind sie anzuziehen. Es findet diess nur in geringem Maasse Statt; indessen ist auch oft diess hinreichend, mit der Zeit den Schwamm zu erzeugen. Die Art der Ausfüllung unter den Fussböden ist demnach eine grosse Hauptsache, und man kann nicht Vorsicht genug gebrauchen.

*) Anmerk. d. Redakt. Auch der Verein hat bereits vor 10 Jahren, nach einer Mittheilung seines Mitgliedes des Spinnereibesitzers Herrn Weiss, zu Langensalza, mit einer Auflösung von Eisenvitriol und Zusatz von Schwefelsäure Versuche angestellt. Sämmtliche Versuche, an mehreren Orten und zu verschiedenen Zeiten angestellt, gaben ein günstiges Resultat; es war nämlich nach einem Zeitraume von 2 Jahren keine Spur vom Holzschwamme an den mit jener Lösung bestrichenen Stellen zu finden. — Vergl. Verhandlungen des Gewerbvereins von 1824 S. 117 und 1826 S. 252. Ferner die Abhandl. von Meyer daselbst Jahrgang 1832 S. 89.

Ich habe mich bemüht ein solches Mittel aufzufinden, welches der Entstehung eines so zerstörenden und so heimlich sich erzeugenden, furchtbar werdenden Gewächses begegnet, die Vegetation desselben unterdrückt, und für die Dauer fortwirkend bleibt. Ich machte zuerst auf dem Vitriolwerk in Schmiedeberg, bei Pretsch, die Bemerkung, dass auf den unbenutzten vitriolischen Erzen, welche in den Umgebungen der Werke hingestürzt liegen, nicht die geringste Vegetation sich zeigt. Ich kenne dergleichen Stellen, wo theils zwischen Wiesen, theils zwischen Waldungen ganz verbrauchte Erze, nach urkundlichen Angaben, 90 bis 100 Jahre ungenutzt gelegen haben, und fand auf diesen Plätzen nicht eine Pflanze, obschon doch in dieser Zeit durch Winde, Vögel und Vieh so manches Keimbare auf dieselben geführt werden musste. Das darin befindliche Holz, oft ansehnlich alte unbenutzt gebliebene Baustücke, war noch vollkommen fest, weder in Fäulniss noch in Stockung übergegangen, nur die Oberfläche hatte eine sehr geringe Erweichung erlitten, die sich durch eine braune Farbe auszeichnete, und dürfte daher das gedachte Material gewiss nicht im Geringsten zerstörend auf Holz wirken. Ich untersuchte nunmehr die Gebäude der Vitriolwerke und fand, dass jährlich zu allen Bauten ganz frisches grünes Holz verwendet wurde. Von solchem frischen Holz waren daselbst Lager zu den Hüttenprodukten auf einem sehr nassen Grund aufgeführt und der nicht günstigen Lage wegen so konstruirt, dass an einzelnen Stellen weder Licht noch Luft in das Innere gelangen konnte, überhaupt so beschaffen, dass, nach den bekannten Erfahrungen über die Ursachen der Entstehung des Schwamms, keine derselben günstigere Lokalität gedacht werden kann. Dennoch war hier nie dergleichen bemerkt worden, und selbst die ältesten Leute wussten sich dessen nicht zu erinnern, obschon es in der Umgegend nicht an diesen Pilzen mangelt. Ich fand ferner auf mit Rasen und Gräsern bewachsenen Stellen häufig kahle Streifen, wo seit Jahren durchaus keine Vegetation Statt gefunden hatte, bei näherer Untersuchung fand es sich, dass bei der Erzförderung aus den Gruben die Erze mittelst Karren über die erwähnten Rasen- und Wiesenplätze geführt worden waren. Bei der Fortschaffung war das Verstreuen derselben unvermeid-

lich gewesen, und dadurch auf den erwähnten Stellen das Wachsthum der Pflanzen gänzlich zerstört.

Aus diesen Beobachtungen schloss ich nun, wie vortheilhaft und nützlich in Bezug auf das gedachte Uebel es sein müsse, wenn das Holzwerk in Gebäuden mit diesen Erzen unterlegt würde. Ich wählte folgendes in hiesiger Gegend bereits angewendetes Verfahren. Nachdem die Ausfüllung zwischen der Grundmauer eines neuen Gebäudes ziemlich vollständig geschehen ist, lässt man in allen Zimmern daselbst und überhaupt auf der ganzen nunmehrigen Grundfläche von den vitriolischen Erzen (über deren Beschaffenheit ich weiter unten sprechen werde) eine Lage von 2 bis 3 Zoll ausbreiten, und mittelst hölzerner Schlägel oder kleiner Handrammen feststossen, so dass unmittelbar auf dasselbe die Dielen gelegt werden können. Wollte man zu noch grösserer Sicherheit die angegebene Lage Erz verstärken, so würde ich 6 Zoll für den schlimmsten Fall ausreichend halten. Sind die Keller gewölbt, so werden die Unterlagen der Dielen ebenfalls, doch nur auf eine schwache Lage von dem gedachten Erze gelagert; diese Vorsichtsmaassregel ist indess nur dann streng zu befolgen, wenn die untere Balkenlage aus Fichten- oder überhaupt Nadelholz besteht, was meistentheils nicht Statt findet. Hierbei ist es ausserdem sehr gut, und gewiss von dem besten Erfolg, wenn man die Mauerlatte und die Balkenköpfe, hauptsächlich das Hirnholz, wo es sonst vermauert werden muss, in Lehm, welchem das erwähnte vitriolische Erz beigemengt ist, legt. Es wird der Lehm frühzeitiger trocknen und die darin enthaltene Feuchtigkeit hat sich alsdann mit dem im Erz schon vorhandenen schwefelsauren Eisen verbunden, und wird auch dem Entstehen des Schwammes aufs Kräftigste entgegen wirken.

Von dem zu diesem Zweck gemischten Lehm muss an jedem Tage nur so viel zubereitet werden, als während desselben verbraucht wird. Es ist diess in Bezug auf die Schwammerzeugung meines Dafürhaltens durchaus nothwendig, und kann das Nichtbefolgen dieser Vorschrift leicht nachtheilig werden. Hat der am vorhergehenden Tage zubereitete Lehm eine Nacht oder noch länger gestanden, so bedarf er beim weitern Verbrauch des Zusatzes einer nicht unbedeuten-

den Wassermenge, und zwar im Verhältniss zu seinem Volumen einer weit grössern, als in der Zwischenzeit, z. B. in einer Nacht, aus demselben eigentlich verdunstet ist. Man bringt demnach das Holz mit einer grössern Menge Wasser in Berührung, als geschehen sein würde, wenn der Lehm rasch verbraucht worden wäre, und das Trocknen des letztern wird dadurch erschwert.

Mit der Einbringung der Erzlage ist nun das vorzüglichste und kräftigste Schutzmittel angewendet. Sollte indessen während des Baues anhaltend feuchtes Wetter einfallen, oder das Bauholz nicht hinlänglich ausgetrocknetes Flossholz sein, auch der Bau nicht aufgeschoben werden dürfen, so kann man ausserdem, und zur grössern Sicherheit und Beruhigung über die geschehene Erreichung des Zwecks, sich noch folgenden bekannten Mittels bedienen. Man nehme einen Gewichtstheil Eisenvitriol und löse denselben in fünf Gewichtstheilen Wasser auf, bestreiche damit mittelst eines starken Pinsels die dem Fussboden zunächst gelegenen Balken, Thürschwellen und Balkenköpfe ein bis zwei Mal; dasselbe gilt auch von den Dielen und besonders deren Unterlagen. Eine aus dem Erz selbst bereitete Lauge *) ist jener Auflösung vorzuziehen. Es ist besser, die Auflösung heiss aufzutragen, als kalt, und bediene man sich bei dem Erhitzen irdener, und, wo sie vorhanden, bleierner Gefässe. Diese schon öfter in Anwendung gebrachte Auflösung von Vitriol ist zeither meistentheils viel zu schwach verbraucht worden, und man ist häufig besorgt gewesen, durch starke Auflösungen dem Holze einen zu grossen Schaden zuzufügen. Es ist diess aber nicht der Fall, besonders darum nicht, weil die benetzten Hölzer verbaut werden, und mit der Luft nicht wieder in Berührung kommen. Es dringt diese Auflösung durchaus nicht tief in das Holz ein, und erweicht es durch seine eigenthümliche Säure blos auf der Oberfläche, und zwar so unbedeutend, dass diess nicht in Betracht kommen kann.

*) Diese vitriolische Lauge findet man auch noch eigen zubereitet auf dem Vitriolwerk Moschwig bei Schmiedeberg in Sachsen. Es ist die Vorkehrung getroffen, dass dieselbe auf kurz vorhergegangene Bestellungen versendet werden kann.

Sind Gebäude bereits vom Schwamm ergriffen, und ist derselbe nur örtlich, etwa blos im Souterrain, so ist die Ausrottung desselben leichter zu bewerkstelligen, als wenn derselbe vielleicht schon Jahre lang in den Gebäuden gewuchert und bis in die obern Stockwerke gedrungen ist. Man spare im ersten Falle ja keine Mühe und keine Mittel, denn es giebt der Beispiele zu viele, dass Zeitversäumniss den Schaden und mithin auch die Kosten unendlich vergrössern. Reisst man, wie gewöhnlich, das zerstörte Holz heraus, schafft den unter demselben liegenden Schutt fort, und bringt dafür trockne Gegenstände, als Mauerschutt, Schlacken, Holzkohlen u. s. w. und neues Holz und neue Dielen ein, so schützt diess nur auf kurze Frist, bald erzeugt der Schwamm sich wieder, und es kann dieses Verfahren wohl schon nach einigen Jahren und zuweilen noch früher von Neuem wieder nöthig werden. In einem solchen Fall reisse man den Fussboden auf, nehme die Thürbekleidungen und Verschalungen weg, und untersuche genau, wie weit der Schwamm schon um sich gegriffen hat. Ist er erst im Beginnen, so können die Dielen und das übrige Holz wenig angegriffen sein; unter solchen Umständen sind dieselben noch nicht unbrauchbar, sie müssen am besten auf beiden Seiten abgehobelt werden, wenn das nicht mehr kostet als ganz neues Holz. Hierauf bestreiche man, wie vorgeschrieben, die Dielen mit der bekannten vitriolischen Lauge wenigstens zwei bis drei Mal, dasselbe gilt von den Verschalungen und Thürbekleidungen. Auf solche Weise verfahre man auch mit dem übrigen verbauten Holz; man befreie dasselbe hinlänglich durch Behobeln oder Beschlagen von den bereits durch den Schwamm zersetzten Theilen, ergänze aber dasselbe, wenn es der Zerstörung bedeutender unterworfen war, durch neues. Ist der alte Schutt aus dem Souterain auf wenigstens ein Fuss Tiefe herausgeschafft, und an dessen Stelle theils und zwar am zweckmässigsten Lehm und später nach Vorschrift das erwähnte vitriolische Erz eingetragen worden, so lasse man diese Lagen noch etwas feststampfen, und lege von Neuem das Holz, mit dem auf die beschriebene Art verfahren ist, an seine frühere Stelle, und vermaure das Bauholz zur grösseren Vorsicht, da wo es nothwendig, mit dem mit vitriolischem Erz gemengten Lehm, welchen man beim

Vermengen noch mit Lauge der vorgeschriebenen Art verbinden kann.

Werden die angeführten Vertilgungsmittel gehörig angewendet, so kann man der gewissen Ueberzeugung sein, dass der verderbliche Schwamm auf immer zerstört ist, und unmöglich, auch bei der ungünstigsten Lage der Gebäude, wieder aufkeimen wird. Eben so beruhigend ist es bei Neubauten, wenn die Ausfüllung zwischen den Grundmauern mit den vitriolischen Erzen geschehen, oder nach Angabe eine Decklage davon eingebracht worden ist. Einen sekundären Nutzen, den diese vitriolische Unterlage, besonders bei Waarenspeichern, Niederlagen u. s. w. mit sich führt, ist unter andern auch der, dass sich Ratten, Mäuse und ähnliches Ungeziefer, welches oft die untern Fussböden zerwühlt, nie hier aufhalten werden, indem sie die Säure fliehen, da sie den Geruch und die Einwirkung auf ihre Haut nicht vertragen können. Der Schlosszimmermeister Herr Kirchner, in Pretsch bei Wittenberg, hat unter andern diese Erze zur Ausrottung des Hausschwamms jetzt häufig angewendet, und den besten Erfolg bereits erkannt, eben so sind dieselben in Schmiedeberg vom Maurermeister Heinrich, nach der von mir angegebenen Methode, angewendet worden, und lassen diese vorläufigen Versuche das beste Gelingen hoffen.

Obschon nun meine Behauptungen sich nicht auf eine langjährige Erfahrung gründen, so haben doch diese schon theilweise in Anwendung gekommenen Mittel bewiesen, dass die vorgeschlagene Methode überall wird zulänglich sein, und ihren Zweck gewiss nicht verfehlen. Dass die schwefelsauren Metallsalze von günstigem Einflusse auf die Zerstörung der Schwämme sind, ist übrigens schon länger bekannt. Die Ausfüllung der Gebäude, in welchen Schwamm existirt, mit Asche, Holzkohlen, Sand u. s. w. mit Salz vermengt, schützt nur auf kurze Zeit, die Feuchtigkeit wird durch diese Mittel eine Zeit lang eingeschluckt; sind aber dieselben gesättigt, so entsteht dennoch Feuchtigkeit und in den Zwischenräumen stockige feuchte Luft, die von Neuem die Erzeugung des Schwamms herbeiführt. Zu starke Mischungen von Salz haben den Nachtheil, dass Trockenheit nie erlangt wird, und endlich dadurch das Uebel dennoch wieder erscheint. Ein hauptsächlich fäul-

nisswidriges Mittelsalz ist der Salmiak; es ist aber derselbe, in geringer Quantität angewendet, nicht ausreichend, und im Grossen höchst kostspielig, wohingegen die Beschaffung der vitriolischen Erze, die durch ihre schwefelsaure Ausdünstung auf die fernsten Zeiten fortwirken, durch die billigsten Preise an jedem Orte möglich werden soll, so dass ihre Anwendung erleichtert wird *).

Die Abtheilung des Vereins für Chemie und Physik stattete über vorstehenden Aufsatz folgendes Gutachten ab:

Die Anwendung des Eisenvitriols gegen den Holzschwamm ist zwar nicht unbekannt, indess wird man, bei der grossen praktischen Wichtigkeit, gern noch eine Erfahrung mehr vernehmen, durch welche die Zuverlässigkeit des Mittels bestätigt wird. Das Erz, welches Herr Kaufmann Strützki übersendet hat, ist Braunkohle, welche wegen ihres Gehalts an Schwefeleisen zur Vitriolbereitung angewendet wird. Ist der Schwefelkies noch nicht vollständig zersetzt, so könnte das Erz beim Einstampfen bedeutender Massen in die Fundamente leicht eine nachtheilige, vielleicht gar gefährlich werdende Erhitzung bewirken.

Der Geheime Bergrath Herr Frick hat durch eigne Erfahrung den Nutzen des Eisenvitriols kennen gelernt. In der Königl. Porzellanmanufaktur zeigten sich bei Zimmern auf ebner Erde, unter denen keine Keller waren, wo die Plinte, dem Tropfenfall vom Dach ausgesetzt, Schwämme bis zu 10 Zoll Durchmesser. Sie wurden abgerissen, die Stellen mit einer concentrirten Lösung von Eisenvitriol begossen, wodurch ihre Wiedererzeugung völlig verhindert worden ist. Eine ähnliche zweite Erfahrung wurde an einer von nassem geflössten Kie-

*) Es soll ein Lager von dem vitriolischen Erz in Pretsch an der Elbe beim Schlosszimmermeister Herrn Kirchner gehalten werden, und wird der preuss. Kubikfuss zu diesem Zweck besonders zubereitetes Erz für etwa 2 bis 3 Groschen gegeben werden können. Der Elbstrom mit seinen Verbindungen bietet zur weitern Versendung die beste Gelegenheit, und kann in Hinsicht der Frachtbedingungen angenommen werden, dass nahe an vier Kubikfuss Erz ungefähr das Gewicht eines preuss. Centners erreichen. Späterhin, bei einem grösseren Vorrathe, wird beim Kaufmann Herrn G. Hiller in Berlin (Kl. Präsidentenstrasse Nr. 7) Lager gehalten werden.

fernholz angefertigten, im Spätherbst in einer neu erbauten Wagenremise eingebrachten Schwelle gemacht. Die Dünste, welche das Schwefeleisen bei seiner Zersetzung ausstösst, werden ohne Nachtheil von Kalkwänden absorbirt.

III.

Ueber die Zusammensetzung und die Analyse des Messings.

Von
H. Rose.

(Aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1834. Fünfte Lieferung p. 230.)

Der Fabrikant Hr. Schumann hatte die Erfahrung gemacht, dass Geflechte aus Messingdraht von dem Messingwerk zu Heegermühle bei Neustadt-Eberswalde zu den Zwecken, zu welchen er sie benutzte, nur halb so lange gebraucht werden konnten, als Geflechte aus englischem und Augsburger Messingdraht von demselben Durchmesser. Es schien ihm wahrscheinlich, dass ein verschiedenes Verhältniss der Bestandtheile die Ursache dieser Verschiedenheit sei, und deshalb theilte er mir Proben von Messingdraht zur chemischen Analyse mit.

Herr Lavater, aus Zürich, hat mit grosser Genauigkeit die oben genannten drei Arten des Messingdrahts in meinem Laboratorium untersucht, und folgende Resultate erhalten:

Messing von Heegermühle, von Augsburg, von England.

Kupfer	70,16	71,89	70,29
Zink	27,45	27,63	29,26*)
Zinn	0,79	0,85	0,17
Blei	0,20	0,00	0,28
	98,60	100,37	100,00.

Aus diesen Analysen geht hervor, dass nicht die Zusammensetzung die Ursache der verschiedenen Eigenschaften des Messings sein kann, diese liegt unstreitig mehr in der Art,

*) Diese Zinkmenge wurde nicht unmittelbar, sondern aus dem Verlust bestimmt.

wie die das Messing bildenden Metalle verbunden sind. Löst man den Draht des englischen und Augsburger Messings in nicht zu starker Salpetersäure auf, so findet eine ganz gleichförmige Auflösung Statt; der Neustädter Messingdraht hingegen wird von der Salpetersäure nicht so gleichförmig angegriffen, man sieht deutlich, dass einige Theile von ihm länger der Einwirkung der Säure widerstehen, als andere. Diess mag wohl von einer nicht ganz gleichförmigen Schmelzung des Messings herrühren, wodurch auch die minder grosse Haltbarkeit des Neustädter Messingdraths bedingt werden mag.

Die Methode, Messing und andere kupferhaltige Legirungen zu analysiren, wird in sehr vielen chemischen und technischen Lehrbüchern unrichtig angegeben, so dass durch die Befolgung derselben ein Resultat erhalten wird, welches sich so sehr von der Wahrheit entfernt, dass es nicht einmal zu einem technischen Zwecke benutzt werden kann. Man trennt nach dieser Methode die Oxyde des Kupfers und des Zinks aus ihren Auflösungen vermittelst des ätzenden Kalis, wodurch, wenn man auch einen grossen Ueberschuss desselben und Siedehitze bei der Trennung anwendet, eine bedeutende Menge von Zinkoxyd mit der ganzen Menge des Kupferoxyds gefällt wird; man erhält daher weit weniger Zinkoxyd, als das Zink des Messings geben muss. Die Trennung beider Oxyde aus ihrer Auflösung kann genau nur durch Schwefelwasserstoffgas geschehen; man muss indessen die Vorsicht nicht unterlassen, eine bedeutende Menge von Salzsäure, oder von verdünnter Schwefelsäure, zu der Auflösung der Oxyde zu setzen, ehe man dieselbe mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, weil sonst das gefällte Schwefelkupfer mit Schwefelzink vereinigt sein könnte.

Der Gang der Untersuchung bei einer kupferhaltigen Legirung ist daher folgender: Man löst eine gewogene Menge derselben in Salpetersäure auf, trennt das Zinkoxyd und Bleioxyd auf die gewöhnliche Weise. Durch die vom schwefelsauren Bleioxyd getrennte und verdünnte Flüssigkeit leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, nachdem sie einen Zusatz von Säure erhalten hat; man filtrirt das Schwefelkupfer, wenn die Flüssigkeit stark nach Schwefelwasserstoffgas riecht, süsst es mit Wasser aus, zu welchem Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt ist. Nachdem man das Schwefelkupfer etwas

getrocknet hat, röstet man dasselbe, löst es in Salpetersäure auf, und fällt aus der filtrirten salpetersauren Auflösung das Kupferoxyd heiss durch Kalilauge. Die vom Schwefelkupfer getrennte Flüssigkeit wird so lange abgedampft, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht; man muss sie filtriren, wenn etwas Schwefel sich ausgeschieden hat. Man übersättigt sie dann mittelst kohlensauren Natrons, wodurch das Zinkoxyd gefällt wird, welches nach dem Glühen und Wiegen vom Eisenoxyd getrennt wird, wenn Eisen in der Legirung enthalten war.

IV.

Beobachtungen über die Bildung der Afterkrystalle des Eisenoxydhydrats.

Vom
Prof. Ange Sismonda,
Director des mineralogischen Museums zu Turin.

(Biblioth. univers. Juillet 1834. p. 242.)

Verflossenen October legte ich der Turiner Akademie die folgenden Beobachtungen über die Bildung der Afterkrystalle des Eisenoxydhydrats vor. Mehrerer Umstände halber musste ihre Veröffentlichung verschoben werden. Während dieser Zeit erschienen zwei Abhandlungen von Becquerel, die eine *„über die Veränderungen, welche an der Oberfläche des Bodens, oder im Innern der Erdkugel Statt finden“*, und die andere, welche ich blos im Auszuge, wie er im Institut enthalten ist, kenne, *„über die Zersetzung der Felsarten und die Doppelzersetzung bei langsamen Processen“*. In diesen beiden Abhandlungen erklärt der berühmte französische Physiker die Erscheinungen, von denen er spricht, aus demselben Grunde, welchem ich die Zersetzung des Spatheisensteines zugeschrieben hatte. Da derselbe aber diese Frage nicht speciell berücksichtigt hat, so entschloss ich mich, die von mir über diesen Gegenstand angestellten Beobachtungen und Versuche bekannt zu machen.

Es giebt Mineralien, die eine regelmässige Form besitzen, welche ihnen aber nicht selbst angehört, und sich mit keiner

Grundform vereinigen lässt. Hauy, und nach ihm alle Mineralogen, nannten diese Art von Krystallen *Afterkrystalle* (cristaux épigènes oder pseudo-cristaux), je nachdem man annimmt, dass sie sich durch Austausch der Substanz oder durch Ausfüllung von Eindrücken gebildet haben. Es ist leicht einzusehen, dass, wenn man annimmt, die Epigenien geschehen durch Austausch der Substanz des Minerals, diess eben so viel heissen muss, als durch doppelte Zersetzung; bei gewissen Species von Blei, Kalk u. a. begreift man diess sehr gut. Es giebt aber Epigenien, durch deren Form man allein im Stande ist, zu erkennen, welcher Mineralspecies sie vor ihrer Zersetzung angehört hatten. Bei diesen Mineralien lässt sich der Körper, welcher die ursprüngliche Mischung verdrängt hat nicht als die Ursache der Erscheinung ansehen.

Diese letztere Art von Zersetzung oder Epigenie ist bis jetzt noch nicht erklärt worden.

Ich weiss, wie vielen Schwierigkeiten dieser Gegenstand unterworfen ist; ich weiss auch, dass sehr aufmerksame Beobachtungen dazu gehören, um eine Erscheinung erklären zu können, deren Resultat nothwendiger Weise, sowohl von den physischen Bedingungen, unter welchen sich die Mineralsubstanzen befinden, als auch von der chemischen Natur derselben abhängig sein müssen. Dessenungeachtet wage ich zu hoffen, dass die vielfachen sorgfältigen Beobachtungen, welche ich angestellt habe, um zu finden, wie das kohlensaure Eisen (Spatheisen) seine Kohlensäure verliert, und sich in epigenes Eisenoxydhydrat verwandelt, eine genügende Erklärung dieser chemischen Erscheinung zulassen.

Die Exemplare, deren ich mich zu meinen Beobachtungen bediente, sind aus den Minen von Traversella. Das Museum besitzt eine grosse Anzahl davon, und darunter findet man einige Stücke, die nur zum Theil, und andere, die vollständig in epigenes Eisenoxydhydrat verwandelt sind.

Durch den Besitz einer vollständigen Reihe von diesen Eisenerzen, bei verschiedenen Zuständen und Graden der Zersetzung, ward ich in Stand gesetzt, vergleichende Beobachtungen vorzunehmen, die unumgänglich nothwendig waren, um zur Theorie der Erscheinung gelangen zu können.

Die Spatheisenkrystalle von Traversella sind fast alle rhomboedrisch und sehr oft auf den beiden stumpfen Körperwinkeln durch eine mehr oder weniger grosse Facette abgestumpft, wodurch die Rhomboeder in die linsenförmige Varietät übergehen. Ihre Farbe ist gräulich, und nuancirt bis ins Bräunliche. Die linsenförmigen Varietäten besitzen einen eigenthümlichen Glanz, der, je nach dem Winkel, unter welchen man die Lichtstrahlen auffallen lässt, sich ändert.

Die Substanzen, welche gewöhnlich mit dem Spatheisenstein von Traversella vergesellschaftet vorkommen, sind: Quarz in prismatischen zusammengehäuften Krystallen, die strahlige Kugeln bilden, deren Strahlen vom Mittelpunkte aus zum Umkreise gehen, und Schwefelkies in mehr oder minder beträchtlichen Krystallen, welche die Oberfläche des Spatheisens hier und da bedecken. Diese letzteren sind selbst oft dem Spatheisen mechanisch eingemengt. Endlich findet man auch prächtige Krystalle, einige von ausserordentlicher Grösse, von Braunspath. Das Zusammenliegen aller dieser Substanzen ist bemerkenswerth; der Quarz ist mit einer wahren krystallinischen Kruste, gebildet durch die Schwefelkiese, den Spatheisenstein und die Rhomboeder von Braunspath, bedeckt. Das constante Verhalten aller dieser Substanzen giebt uns einen Aufschluss über die Bildungsart der Gänge der Berge von Traversella.

Wenn der Spatheisenstein seine Säure verliert, so bräunt er sich an seiner Oberfläche; zuweilen ist er mit einem gelblichen Pulver von Eisenoxydhydrat bedeckt. Sein Pulver ist gelb; glühet man es in einer Glasröhre, so verliert es sein Hydratwasser, das sich am obern Theile der Röhre in Tröpfchen absetzt. Der Bruch der Krystalle und der amorphen Massen ist uneben; die Structur derselben ist porös. Man findet viele Poren, welche die geometrische Form der Schwefelkiese vollkommen beibehalten haben. Obgleich diese Structur der Afterkrystalle des Eisenoxydhydrats constant ist, so muss man sie doch blos als eine zufällige betrachten, da sie ihre Bildung der Zersetzung des dem kohlensauren Eisen mechanisch eingemengten Schwefelkieses verdankt.

Um zu begreifen, wie das Spatheisen seine Säure verliert und sich in Eisenoxydhydrat verwandelt, muss man insonderheit nachsehen, ob die Substanzen, welche mit ihm vorkommen, ir-

gend einer Umwandlung fähig sind. Sind die Mineralien mit solchen Substanzen gemengt, so sieht man leicht ein, dass, wenn letztere sich zersetzen, eine Art von elektrischer Säule entstehen muss, wodurch alle elektrische Verhältnisse zwischen den verschiedenen constituirenden Bestandtheilen der Masse aufgehoben werden; hierdurch werden die Verwandtschaften zwischen ihren Elementen oder ihren Bestandtheilen gänzlich verändert.

Aus Versuchen der berühmtesten Physiker wissen wir, dass durch die ungleiche Einwirkung zwischen einem negativen und einem positiven Körper eine eben so grosse Menge von Säulen entstehen als unangegriffene Theile vorhanden sind; alle diese Theile sind aber eben so viele Mittelpunkte von denen die galvanische Wirkung ausgehet und welche die chemischen Processe erleichtern.

Dasselbe muss mit Mineralien geschehen, die in Zersetzung begriffene Substanzen enthalten, jedoch mit dem Unterschiede, dass, wenn keine der die Masse constituirenden Substanzen durch die Produkte, die sich während der Zersetzung bilden, angegriffen wird, nur eine Desaggregation Statt findet; dass aber, wenn einige dieser Produkte im Stande sind, chemisch auf die Masse einzuwirken, neue Körper entstehen, die wiederum sich zersetzen können. Dieses geschieht bei der Zersetzung des Spatheisens von Traversella.

ch habe schon angeführt, dass dieses Spatheisen beinahe immer Schwefelkies eingemengt enthält. Man weiss, dass der Schwefelkies sich leicht zersetzt; man vermuthet, dass diese Zersetzung durch einen elektro-chemischen Process, durch eine geringe in demselben enthaltene Menge Gold bewirkt, verursacht werde *). In der That bemerkt man diese Erscheinung sehr häufig bei den goldhaltigen Schwefelkiesen aus den Minen von Beresoff in Sibirien, aus Wallis und dem Norden Italiens u. s. w. Die mit dem Spatheisen von Traversella gemengten Schwefelkiese enthalten jedoch kein Gold; es ist ein mit Eisensulfuret gemengtes Eisenbisulfuret, oder die von Beudant *Leberkies* genannte Mineralspecies ($FS^2 + x\,FS$). Durch die Mengung der beiden Sulfurete wird die Zersetzung

*) Siehe Berzelius Lehrbuch der Chemie 3. Aufl. III. Bd. p. 344.

bestimmt, denn durch ihren Contact geschieht dieselbe elektrochemische Wirkung als in dem Falle, wo der Schwefelkies goldhaltig ist.

Während der Zersetzung der Schwefelkiese müssen alle elektrischen Verhältnisse zwischen den verschiedenen Substanzen, welche die Masse constituiren, nothwendiger Weise sich ändern, und es geschehen chemische Wirkungen, deren Intensität von der Natur der sich bildenden Körper abhängt.

Um das so eben Gesagte zu erläutern, wollen wir untersuchen, was während der Zersetzung des, mit dem Spatheisen gemengten Schwefelkieses vorgeht, und wie die sich bildenden Produkte auf die, mit ihnen in Berührung stehenden, Substanzen einwirken.

Bei der Zersetzung des Schwefelkieses bildet sich saures schwefelsaures Eisenoxydul; der darin vorhandene Ueberschuss von Säure wirkt, nach meiner Meinung, auf das kohlensaure Eisen; es entsteht daraus neutrales schwefelsaures Eisen, welches bald durch den, im Minerale als isomorpher Bestandtheil vorkommenden, Kalk zersetzt wird. Nach dem Gesetze der chemischen Proportionen ist aber der Kalk, welcher im Spatheisen eine gewisse Quantität Eisenoxyd ersetzt, nicht hinreichend, um das sich bildende schwefelsaure Eisen vollständig zu zersetzen. Es ist nicht unmöglich, dass dieser Ueberschuss von schwefelsaurem Eisen durch das Wasser aufgelöst oder durch die, mit ihm in Berührung stehenden, Erden, zersetzt werde; viel wahrscheinlicher ist es aber, dass das schwefelsaure Eisenoxydul das Wasser zerlegt, um sich höher zu oxydiren, und dass der freigewordene Wasserstoff die Schwefelsäure zum Theil desoxydire, die dann als schweflige Säure entweicht. Die folgenden Beobachtungen scheinen mir einen unumstösslichen Beweis von dem so eben Auseinandergesetzten darzubieten.

Ich habe schon gesagt, dass das Museum Exemplare von Spatheisenstein besitzt, welche noch nicht vollständig zersetzt sind. Auf einem derselben kann man sehen, dass das kohlensaure Eisen, welches unmittelbar und bis zu einer gewissen Entfernung mit dem zersetzten Schwefelkiese in Berührung steht, sich gänzlich in epigenes Eisenoxydhydrat verwandelt hat, während dasjenige, das nur einige Zolle weit von diesem Schwefelkiese entfernt ist, keine Veränderung erlitten hat. Eine Masse kleiner Rhomboeder von kohlensaurem Eisen, die mit

dem zersetzten Schwefelkiese in Berührung steht, zeigt diese Erscheinung auf eine noch auffallendere Weise. Man sieht Rhomboeder, deren äusserer Theil allein vollständig in Oxydhydrat verwandelt ist, und andere, wo die Epigenie oder die Zersetzung blos in der Hälfte des mit dem Schwefelkiese in Berührung stehenden Rhomboeders vor sich gegangen ist. Dieses Exemplar, so wie ein anderes von der linsenförmigen Varietät, befindet sich seit drei Jahren im Museum. Ich habe sowohl bei dem einen als bei dem anderen beobachtet, dass die Zersetzung des Spatheisens nur in dem Maasse geschieht als der Schwefelkies sich zersetzt, und die daraus entstehenden Afterkrystalle von Eisenoxydhydrat eine mehr oder minder poröse Structur besitzen, die zuweilen selbst voller Höhlen ist.

Ich will noch eine andere Thatsache anführen, welche das, was ich über die Zersetzung des Spatheisens gesagt habe, bestätigt. Ein Exemplar von diesem Minerale, wo der beigemengte Schwefelkies anfing sich zu zersetzen, wurde längere Zeit der Feuchtigkeit ausgesetzt; die Zersetzung schritt weiter, und das kohlensaure Eisen ging nach und nach in Eisenoxydhydrat über. Bei Untersuchung dieses Oxydhydrats fand sich darin eine ziemlich beträchtliche Quantität neutrales schwefelsaures Eisenoxydul und basisch schwefelsaures Eisenoxyd.

Das Dasein dieser Salze, die gänzlich in den Afterkrystallen von Eisenoxydhydrat, die man in den Minen findet, fehlen, darf uns nicht in Erstaunen setzen; denn man muss bedenken, dass die Natur bei ihren Operationen die dazu erforderliche Zeit anwenden, und die Mineralien im Innern der Erde den Bedingungen, welche zur Erleichterung der chemischen Wirkungen nöthig sind, unterwerfen kann.

Ich habe gesagt, dass das schwefelsaure Eisenoxydul, das sich durch die Zersetzung des Schwefelkieses gebildet hat, sich durch Zersetzung des Wassers in Oxydhydrat verwandelt; es ist aber auch ausser allem Zweifel, dass sehr oft dieses schwefelsaure Salz seine Säure durch doppelte Zersetzung verliert, wie ich diess selbst bei einem dem Museum angehörigen Exemplare, bestehend aus Krystallen von Quarz, Eisenoxydul, Schwefelkies, Kupferkies und Braunspath beobachtet habe.

In dieser Masse zersetzt sich der Schwefelkies am ersten und einige Zeit nachher ebenso der Kupferkies. Es bil-

den sich saure schwefelsaure Salze, welche auf das Eisenoxydul und nachher auf den Kalk wirken. Es bilden sich Afterkrystalle von Gips, der durch frei gewordenes Eisenoxyd und Kupferoxyd bedeckt ist. Hier findet also der Fall einer Bildung von Afterkrystallen durch doppelte Zersetzung Statt.

Aus dem so eben Gesagten geht hervor, dass der isomorphe Kalk im Spatheisen als Gips vorhanden sein muss; diess habe ich bestätigt, indem ich ungefähr eine Stunde lang rhomboedrische Afterkrystalle von Eisenoxydhydrat, die ich, zu Pulver zerrieben, mit einer Auflösung von reinem basisch kohlensaurem Kali kochte. Die Flüssigkeit wurde abfiltrirt und der Rückstand mit destillirtem Wasser gewaschen und mit einem Ueberschusse von reiner Salpetersäure gesättigt. Um mich gänzlich von der Abwesenheit der Kohlensäure in der abfiltrirten Flüssigkeit zu versichern, wurde sie aufs Neue bis zum Sieden gebracht. Nachdem sie vollständig erkaltet, behandelte ich sie mit salpetersaurem Baryt, wodurch ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entstand. Mehrere Exemplare, auf dieselbe Weise behandelt, gaben ein gleiches Resultat.

Endlich, um meine Beobachtungen noch besser zu bestätigen, setzte ich das mit Schwefelkies gemengte Spatheisen einem schwachen galvanischen Strome aus. Nach viertägiger Einwirkung, war das mit dem Schwefelkies in Berührung stehende Spatheisen, so wie der Schwefelkies selbst, fast gänzlich in Eisenoxydhydrat verwandelt. Bei genauer Untersuchung fand sich darin Gips, wodurch die Bildung von Schwefelsäure während der Zersetzung erwiesen wird. Doch muss der galvanische Strom dabei sehr schwach sein.

V.

Ueber einige blaue Kobaltfarben.

Von
GAUDIN, Apotheker.

(*Journal de Pharmacie.* 1834. Nr. IX. p. 534.)

Montami nahm zu der Bereitung seiner blauen Farbe eine Auflösung von arseniksaurem Kobalt in Salpetersäure, die

er mit Chlornatrium vermischte. Diese Auflösung dampfte er beinahe bis zur Trockniss ab, doch so, dass nicht alle Säure fortging; er erhielt auf diese Art eine blaue Substanz, welche, der Luft ausgesetzt, durch Anziehen von Feuchtigkeit eine rothe Farbe annahm, und in Wasser löslich wurde. Nach Verlaufe von einigen Tagen brachte er die Substanz wieder über glühende Asche, um allen Ueberschuss von Säure zu entfernen, setzte sie wiederum der Luft aus, und wiederholte dieses Verfahren mehrere Male, bis dass die Substanz sich nicht mehr an der Luft röthete und das Wasser rosenroth färbte. Bei diesem Versuche ging also die Arseniksäure zum Natron, in dem Maasse, als es sich von der Salpetersalzsäure trennte; das frei gewordene Kobaltoxyd verwandelte sich in Kobaltsäure und verband sich mit dem Natron. Um diess aber vollständig zu bewirken, musste man die Substanzen nach dem Auswaschen unter Beobachtung der angeführten Cautelen, roth glühen. Man gelangt sogleich zu demselben Resultate, wenn man schwarzes Kobaltoxyd mit arseniksaurem Natron zusammenbringt, oder auch arseniksaures Kobaltoxyd mit Natron.

Wie man dieses Blau auch immer bereiten möge, so ziehet es doch Feuchtigkeit an, und verliert seine Farbe: durch erneuertes Erhitzen erlangt es sie wieder. Ein kleiner Gehalt von Eisen verhindert die Bildung der blauen Farbe nicht.

Als Thénard die blaue Farbe, die nach ihm benannt wird, aufsuchte, brachte er phosphorsaures Kobalt mit Kali oder Natron zusammen, und so erhielt er ein lebhaftes Blau. Ein Beweis, dass dabei ein Austausch von Basis Statt fand, war, dass bei zu grossem Zusatze von Alkali, er die Grenze, bei welcher Kobaltsäure entstand, überschritt und Schwarz erhielt. — Durch Zusammenbringen von gallertartigem phosphorsaurem Kobalt mit gallertartiger Thonerde geschah wieder Zersetzung, und die Thonerde, statt, wie man es bis jetzt glaubte, die Rolle einer Säure zu spielen, verhielt sich wirklich als Basis.

Verbindet man Kobaltoxyd mit einem Silikat, um Blau zum Einschmelzen zu erhalten, so geschieht es oft, dass dasselbe Oxyd bald ein dunkles, bald ein moirirtes oder fleckiges,

bald ein sehr schmuziges Blau giebt. Es wäre von Interesse, ein Verfahren aufzusuchen, um das Blau immer von gleicher Intensität zu erhalten. Die Ursache des Misslingens schreibt man oft dem Eisen zu, aber diess mit Unrecht; sie rührt sicherlich nur davon her, dass man die zur Hervorbringung der blauen Farbe nöthige Temperatur und Dauer der Hitze überschreitet, worauf wieder andere chemische Wirkungen eintreten. Auch darf man nicht unbeachtet lassen, dass die Kobaltsäure in ihrer ganzen Intensität sich nur unter gewissen Umständen bildet, die man ganz in seiner Gewalt haben muss. Ich glaube, dass, wenn das Kobaltoxyd rein ist, es durch die Hitze zum Theil reducirt wird.

Bereitung einiger blauen Farben.

Man nehme den Niederschlag von borsaurem Kobalt, der sich durch Fällen einer neutralen Auflösung eines Kobaltsalzes mit borsaurem Natron bildet, oder auch umgekehrt; man wasche ihn etwas, und glühe ihn schwach. Ein Theil von diesem borsauren Kobalt wird mit einem oder zwei Theilen geschmolzenen phosphorsauren Natron gemengt, und diess Gemenge in einem Tiegel bis zum Rothglühen erhitzt. Das borsaure Kobalt lässt sich auch durch phosphorsaures ersetzen, und man erhält auch ein schönes Blau. Das phosphorsaure Natron lässt sich durch arseniksaures ersetzen.

Auch auf folgende Weise lässt sich borsaures Kobalt bereiten: Man giesst borsaures Natron im Ueberschuss in eine Lösung eines Kobaltsalzes, und setzt eine Lösung von basisch kohlensaurem Natron oder Kali zu, so lange ein Niederschlag entstehet. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag und glühet ihn schwach.

Anderes Blau.

Man nimmt 12 Theile schwach geglühtes phosphorsaures Kobalt, 12 Theile geschmolzenes phosphorsaures Natron, 2 Theile geschmolzenen Borax, 4 Theile geglühte Thonerde; auch kann man 3 Theile geglühtes basisches kohlensaures

Natron hinzuthun. Man reibt das Ganze innig in einem Mörser und glühet das Gemenge in einem Tiegel. Man erhält durch diess Verfahren ein sehr schönes Blau.

Ich glaube, dass, wenn man statt Kobalt Kupfer nimmt, man sehr schöne grüne Farben erhalten wird.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Thau der Moräste.*

Julia de Fontenelle theilte kürzlich der Pariser Akademie einige Betrachtungen über den Thau der Moräste mit, zu denen er durch die Abhandlung von Boussingault „Ueber die Miasmen der Luft“ *), veranlasst worden war.

Den 25. August 1819 hatte er in dem Moraste von Cercle, im Département de l'Aude, vier Liter Thau gesammelt. Dieses Wasser war geruchlos, farblos und ziemlich klar; einige kleine Flocken, welche es suspendirt enthielt, setzten sich auf dem Filtrum ab. Als es der Hitze unterworfen wurde, gab es 16 Centiliter Gas, welches in 100 Theilen, bei verschiedenen eudiometrischen Versuchen,

2,17 Kohlensaures Gas
30,30 Sauerstoffgas
67,53 Stickstoffgas
100,00

gab.

Dieses Wasser enthielt weder ein freies Alkali noch eine freie Säure, aber schwefelsaure, salzsaure Salze und Kalkerde. Zur Trockniss abgedampft gab es einen Rückstand, welcher wohl getrocknet 0,3 Gram. wog; er war schmuzig weiss, decrepitirte schwach in der Hitze, und brauste mit Säuren auf; er löste sich in Wasser auf, mit Ausnahme eines geringen Antheils, welcher mit Aufbrausen von Salzsäure aufgenommen, und durch kleesaures Ammoniak niedergeschlagen wurde.

„Dieser kurzen Angabe und verschiedenen anderen Ver-

*) Siehe d. J. Bd. 3. 151.

suchen zufolge, „sagt Julia de Fontenelle," enthält der Thau der Moräste im Allgemeinen ungefähr $^1/_{25}$ atmosphärische Luft, welche sauerstoffreicher ist als die der Atmosphäre, Kohlensäure, salzsauren Kalk, salzsaures Natron, schwefelsauren und kohlensauren Kalk." — (L'Instit. 2. Ann. Nr. 67.)

---

2) *Zusammensetzung der Atmosphäre.*

In einem Briefe an die pariser Akademie theilte kürzlich A. Chevallier derselben folgende Note über die Zusammensetzung der Atmosphäre, über welche er Versuche angestellt hatte, mit.

1) Im Allgemeinen enthält die atmosphärische Luft von Paris und vielen anderen Orten Ammoniak und organische Substanzen aufgelöst.

2) Sammelt man das Wasser, das beim Erkalten der Luft niederfällt (den Thau), so findet man bei der Untersuchung desselben, Ammoniak und organische Substanzen.

3) Die Menge des in der Atmosphäre enthaltenen Ammoniaks ist oft sehr bedeutend.

4) Die Gegenwart dieses Ammoniaks lässt sich leicht erklären, da dieses Gas unter sehr vielen Umständen gebildet wird.

5) Die Zusammensetzung der Atmosphäre kann in einigen Lokalitäten variiren in Folge sehr vieler besonderer Umstände; diese können sein: die Natur eines in grosser Masse angewandten Brennmaterials, die Zersetzung animalischer und vegetabilischer Stoffe u. A. Aus diesem Grunde enthält die atmosphärische Luft von London schwellige Säure, die Luft der Kloaken von Paris essigsaures und hydrothionsaures Ammoniak, die Luft aus der Nähe der Bassins von Montfaucon Ammoniak und hydrothionsaures Ammoniak u. s. w. — (L'Institut, 2. Ann. Nr. 75.)

---

3) *Ueber die Bernsteinsäure und ihre Verbindungen,*

von

FÉLIX D'ARCET.

(L'Instit. 2e Année. Nr. 74.)

Ueber die Geschichte der Bernsteinsäure, sagt der Verfasser in einer der Pariser Akademie vorgelegten Abhandlung, und besonders über ihre wahre Zusammensetzung, herrscht noch einiges Dunkel. Nach einer von Liebig und Wöhler angestellten Analyse dieses Körpers nahm man an, er enthalte nur ein halbes Atom Wasser, welches ihm wesentlich angehöre. Dieser einzige Umstand, durch welchen sich diese Säure von andern ihr ähnlichen organischen Säuren; wie die Milchsäure, unterscheidet, machte eine genaue Wiederholung der Versuche darüber wünschenswerth.

Die gewöhnliche Bernsteinsäure, sagt d'Arcet, verliert durch Sublimation eine bestimmte Menge Wasser, während diejenige, welche ein oder zweimal rasch destillirt worden ist, nur eine unbestimmte Quantität, und eine um so grössere, verliert, je öfterer sie destillirt worden ist, so dass man sie selbst wasserfrei erhalten kann. Geschieht diese Destillation mit einem stark Wasser anziehenden Körper, wie z. B. mit Phosphorsäure, so gehet sie rascher vor sich, und es wird weniger Säure zersetzt.

Diese Säure, so wie sie im Handel vorkommt, ist oft mit saurem schwefelsaurem Kali, oder mit Kleesäure, oder selbst mit Salmiak verfälscht.

Sie ist in Wasser löslich, in warmem viel mehr als in kaltem; auch krystallisirt ihre Auflösung sehr leicht beim Erkalten; weniger ist sie in Alcohol löslich, und kaum in Aether. Reine Säure schmilzt bei 180°. Vor diesem Grade, ungefähr bei 140°, verliert sie ein halbes Atom Wasser, und giebt eine Säure, die nur noch ein halbes Atom enthält, und in schönen Nadeln krystallisirt.

Sie siedet bei 235°, sie besteht aus

Kohlenstoff	41,15	oder	C^8	306,0
Wasserstoff	5,49	„	H^6	37,5
Sauerstoff	53,36	„	O^4	400,0
	100,00			735,5.

Wenn die Formel der wasserfreien Säure $C^8\ H^4\ O^3$ ist, so hat man, bei Zurechnung von einem Atom Wasser, $C^8\ H^4\ O^3 + H^2\ O$ oder $C^8\ H^6\ O^4$, gerade wie diess die obige Analyse giebt.

Das bernsteinsaure Silberoxyd, welches durch Zersetzung von neutralem salpetersaurem Silber mit neutralem bernsteinsaurem Ammoniak und Erhitzung bei 60° erhalten wird, gab bei der Analyse

Bernsteinsäure	30,39
Silberoxyd	69,61
	100,00,

und bestehet also aus 1 Atom wasserfreier Bernsteinsäure, verbunden mit 1 Atom Silberoxyd; sein Atomgewicht ist = 2082,6.

Unterwirft man die Bernsteinsäure längere Zeit einer Temperatur von 130° — 140°, so erleidet sie eine merkwürdige Veränderung; es bilden sich nach und nach im Halse der Retorte schöne, lose, vollkommen weisse Nadeln, und man bemerkt eine schwache Entwickelung von Wasserdämpfen, welche von dem halben Atom Wasser, das die Säure verliert, herrühren. Wahrscheinlich haben **Liebig** und **Wöhler** ihre Analyse mit dieser Säure angestellt.

Destillirt man zusammen 10 Theile Bernsteinsäure, 20 Theile Alcohol und 5 Theile concentrirte Salzsäure, und cohobirt die Flüssigkeit des Recipienten vier oder fünfmal, so erhält man zuletzt in der Retorte eine gelbliche ölartige Flüssigkeit, bestehend aus Alcohol, Wasser, Bernsteinsäure, Salzsäure und Bernsteinäther; setzt man Wasser hinzu, so sieht man kleine Tropfen einer ölartigen stark braun gefärbten Flüssigkeit sich absetzen, welche sich bald am Boden des Gefässes ansammeln: diess ist noch unreiner Bernsteinäther. Um ihn vollkommen rein darzustellen, braucht man ihn nur zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser zu waschen, ihn da zu erhitzen, bis er einen constanten Siedepunkt erlangt hat, und endlich mit Bleioxyd zu destilliren. Man erhält so eine klare, farblose, schwach saure und brennende Flüssigkeit, welche einen Geruch besitzt, der an Benzoëäther erinnert, mit gelber Farbe brennt, sich ölig anfühlt, bei 214° siedet, und ein specifisches Gewicht von 1,036 hat.

Sie wurde mittelst Kupferoxyd analysirt, und gab folgendes Resultat:

Kohlenstoff	55,66 =	
Wasserstoff	7,95 =	H^{14}
Sauerstoff	36,39 =	O^4
	10,000 =	$C^{16}\ H^{14}\ O^4$.

Behandelt man diese Säure mit Kali, so bildet sich Alcohol. Bei Einwirkung von Chlor zersetzt sich der Bernsteinäther; bei zerstreutem Lichte geht die Wirkung nur langsam vor sich, am Sonnenlichte aber geschieht sie augenblicklich. Das Chlor verschwindet und wird durch Salzsäure ersetzt; bald sieht man eine Menge kleiner Krystalle, mit einer gelblichen, klebrigen Masse gemengt, an den Wandungen der Flasche sich absetzen; diese Krystalle sind nichts anderes als Bernsteinsäure. Ammoniakgas ist ohne Wirkung auf dieselbe; schüttelt man sie aber mit flüssigem Ammoniak, so verschwindet die Bernsteinsäure bald, und, nach Verlaufe von einigen Stunden, sieht man eine weisse krystallinische Substanz sich absetzen, welche mit dem Oxamethan analog zu sein scheint. Die Dichtigkeit des Bernsteinätherdampfes ist = 6,22 über 0° und $0,^{mm}$ 760 Barometerstande. Berechnet man sie nach der Formel, so hat man:

16	Volumina	Kohlenstoff	6,75
14	„	Wasserstoff	0,96
4	„	Sauerstoff	4.41
			12,12.

Aber $\frac{12,12}{2} = 6.$

Succinamid. — Lässt man in der Wärme Ammoniakgas auf Bernsteinsäure wirken, so erhält man einen vollkommen weissen Körper, der alle Eigenschaften der genannten Säure verloren hat, und mit grosser Leichtigkeit in sehr regelmässigen Rauten krystallisirt. Dieser Körper löst sich ziemlich leicht in Alcohol, und in grosser Menge in Wasser auf, mit Kali behandelt entwickelt er Ammoniak nur bei sehr hoher Temperatur.

Unterwirft man bernsteinsauren Kalk, oder mit Alkali gemengte Bernsteinsäure der Einwirkung der Hitze, so erhält

man eine Substanz, welche d'Arcet, wegen ihrer Analogie mit anderen brenzlichen Körpern, *Succinin* nennt.

---

4) *Ueber die Trennung verschiedener Metalloxyde durch Paraphosphorsäure,*

von

PERSOZ.

Die angewandte Paraphosphorsäure war durch Glühen von reinem phosphorsaurem Ammoniak dargestellt; sie besass alle bisher von ihr angegebenen Eigenschaften, zeigte aber ausserdem in ihren Salzen noch andere, neue, welche Persoz zum Gegenstand einer künftigen Untersuchung machen wird.

Trennung von Nickel- und Kobaltoxyd. Man löse das Gemenge von Nickel- und Kobaltoxyd in Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure, schüttele so viel Paraphosphorsäure hinein, als zur Sättigung der beiden Oxyde nöthig sein würde, und füge nun Ammoniak hinzu, so viel, dass der anfangs gebildete Niederschlag sich wieder auflöst. Die Flüssigkeit, welche, je nach dem Verhältniss der beiden Oxyde, eine blaugraue oder violette Farbe annimmt, lässt man in einem offenen Gefässe stehen. Unter Entweichung von Ammoniak setzt sie einen anfangs graulichen, darauf schön grünen Niederschlag ab, welcher ein Doppel-Paraphosphat von Nikeloxyd ist. Wenn kein Niederschlag mehr entsteht, giesst man die rückständige schön rosenrothe Flüssigkeit ab; diese enthält nun kein Nikkeloxyd mehr, und kann, ohne sich zu trüben, bis zur Syrupskonsistenz abgedampft werden. Das unlösliche Nickeldoppelsalz bedarf dann zur vollständigen Befreiung von eingemengtem Kobaltsalz nur noch der Waschung mit Wasser; zur Abscheidung der Paraphosphorsäure kann man es mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak oder mit kohlensaurem Natron behandeln.

Trennung von Wismuth- und Kadmiumoxyd. Das Paraphosphat von Wismuthoxyd ist in Ammoniakflüssigkeit unlöslich, das von Kadmiumoxyd aber sehr löslich, wenigstens bei Ueberschuss von Ammoniak. Befinden sich also beide Oxyde

zugleich in Salpetersäure gelöst, und man schüttet Paraphosphorsäure und Ammoniak in die Flüssigkeit, so wird alles Wismuthoxyd gefällt.

Auf ähnliche Weise kann man *Blei-* und *Quecksilberoxyd* trennen, da das letztere mit Paraphosphorsäure und Ammoniak eine lösliche, das Bleioxyd aber eine unlösliche Verbindung liefert.

Bei dieser Gelegenheit macht Persoz noch folgende *Trennung des Uranoxyds von Kobalt-, Nickel- und Zinkoxyd* bekannt. Aus einem Gemenge dieser Oxyde lässt sich, sagt er, das Uranoxyd von den drei letzten vollständig trennen, wenn man dasselbe in Salpetersäure löst und mit basisch-essigsaurem Bleioxyd in Ueberschuss versetzt. Man erhält dadurch einen Niederschlag von uransaurem Bleioxyd, der in dem Ueberschuss des Bleiessigs vollkommen unlöslich ist, während sich die, in Wasser unlöslichen uransauren Salze des Kobalt-, Nickel- und Zinkoxyds in dem überschüssigen Bleiessig vollständig lösen. Auf diese Weise hat Persoz in einem Falle (in welchem, ist nicht gesagt) Uranoxyd entdeckt, in welchem andere Methoden fehlschlugen. (*L'Institut*, Nr. 70. p. 299.)

---

5) *Der Oosit, ein neues Mineral,*

von

Prof. Marx.

In der *geognostischen* Beschreibung der Umgegend von *Baden* im Grossherzogthum, die nächstens als eine kleine Schrift erscheinen wird, habe ich ein Mineral aufgeführt, welches noch nicht bekannt zu sein scheint. Es findet sich daselbst bei *Geroldsau* in grosser Menge in den dortigen Feldstein-Porphyren. Es ist stets in sechs- oder zwölfseitigen Säulen krystallisirt, *schneeweiss*, undurchsichtig und leicht zerreiblich. Es ist in mancher Hinsicht dem *Pinit* ähnlich, unterscheidet sich aber von demselben schon durch folgendes Kennzeichen: so mürbe und zerreiblich es auch ist; so wird es schon bei einer geringen Erwärmung (im Platin-Löffel über

der Spiritus-Flamme) fest, hart und consistent und schmilzt wie es kaum von der Spitze der Löthrohr-Flamme getroffen ist, zu einem durchscheinenden, krystallinischen Glase. Bis seine chemische Constitution wird ermittelt sein, woraus sich vielleicht eine zweckmässigere Benennung ergiebt, habe ich von seinem Vorkommen im Thale der Oos, dasselbe *Oosit* genannt.

---

6) *Krystallisation des Bleioxydes,*

vom

Prof. Marx.

Die inneren Umwandlungen der Körper, je nachdem sie verschiedenen Temperaturen ausgesetzt sind, haben in neueren Zeiten die Aufmerksamkeit der Naturforscher vielfach beschäftigt und ich habe am *Wismuth* und besonders am *essigsauern Natron* eines der ersten und auffallendsten Beispiele davon kennen gelehrt. Dem letztern ganz ähnlich verhält sich nun auch das Bleioxyd, aber nicht in seinem gewöhnlichen Zustande. Der einfache, sehr überraschende Versuch ist folgender. Man nehme ein kleines Körnchen oder Knöllchen von *kohlensaurem Blei* (oder gewöhnlichem Bleiweiss) lege es auf ein Kupferblech (jede andere, nicht reducirende Unterlage mag auch gut sein, ich fand eine glatte Kupfermünze am bessten) und lasse die Spitze der Löthrohr-Flamme darauf spielen. Es wird erst gelb werden, dann schmelzen, schäumen, auch Funken werfen und zu einer Kugel fliessen. So wie man die Flamme entfernt, so erstarrt diese in krystallinischen Flächen und meist *schiesst aus dem Innern eine ganz reine krystallinische Projection*, etwa eine halbe Linie hoch, hervor. Letztere ist sehr oft eine dreiseitige Pyramide und einmal habe ich ein beinahe vollständiges Rhomben-Dodekaeder erhalten. Letzteres erhält man gewöhnlich beim *phosphorsauern Blei*, aber beim kohlensauern ist die ganze Erscheinung rascher, auffallender und leichter zu erhalten. Der Blitz und Glanz der momentan entstehenden Krystall-Flächen ist sehr stark. Anfangs sind die Krystalle dunkel hyacinthroth, dann werden sie fast schwefelgelb und durchscheinend, zuletzt nach dem völligen

Erkalten werden sie undurchsichtig und blind. Da das kohlensaure Blei in der Hitze seine Kohlensäure verliert, so ist einleuchtend, dass man es hier mit dem blossen Oxyd zu thun habe. Doch wollte mir der Versuch mit reinem Oxyd nicht gelingen. Uebrigens ist die Krystallisations-Kraft dieses Oxyds nichts unbekanntes, und ich selbst besitze eine grosse Deuse sechsseitiger durchsichtiger Tafeln von Bleiglätte von einem Treibheerd. Aber das angegebene Verhalten des aus dem kohlensauern Blei sich abscheidenden Oxyds ist meines Wissens noch nicht beobachtet worden. Ein geschmolzenes und krystallisirtes Kügelchen kann unzählige Mal umgeschmolzen und wieder zum Krystallisiren gebracht werden. — Als ich das Schmelzen auf einem Glimmer-Blättchen vornahm, wurde dieses von dem geschmolzenen Bleioxyd durchbohrt.

---

7) *Ueber das Crown- und Flintglas des Theodor Daguet in Solothurn*

von

Prof. Marx in Braunschweig.

Die Bereitung guter optischer Gläser, welche durch Fraunhofer eine so hohe Vollkommenheit erlangt hatte, wird zwar, wie verlautet, noch immer mit Erfolg in München fortgesetzt, aber dennoch ist zu wünschen, dass diese wichtige Fabrikation, unabhängig von dem Bestehen des dortigen Instituts, auch anderwärts in Aufnahme komme. Mit Versuchen sie hier zu Stande zu bringen, bin ich fortwährend beschäftigt und als Vorläufer diente die Untersuchung, in wie fern die Glassorten, wie sie die hieländischen gewöhnlichen Hütten liefern, zu optischen Zwecken brauchbar sind. Der darüber handelnde Aufsatz ist in Schweigger-Seidels neuem Jahrb. der Ch. u. Ph. 1833. B. IX. H. 3. mitgetheilt. Derselbe erweckte die Aufmerksamkeit eines bis dahin mir unbekannten Glasfabrikanten und gab Veranlassung mich mit einem tüchtigen Manne und seinen eben so trefflichen Productionen bekannt zu machen.

Th. Daguet (der, wenn ich späterhin recht berichtet worden, mit der Wittwe des berühmten Guinand das Fa-

brikgeschäft gemeinschaftlich übernommen) schrieb mir unterm 31ten März 1834 aus Solothurn:

La savante notice que vous avez publiée dans des journaux d'Allemagne, sur les propriétés de diverses espèces de verre et spécialement sur celles propres aux instrumens d'optique, m'a déterminé à prendre la liberté de vous faire parvenir des échantillons de ceux que je fabrique ici, où j'en dirige en chef une fonderie.

L'intérêt particulier que vous manifestez prendre à ce genre de produits, me fait espérer que ma démarche auprès de vous, Monsieur, sera favorablement accueillie et que vous voudrez bien vous donner la peine d'examiner ceux que j'ai l'honneur de vous présenter, consistant en

1 Prisme de Flintglas
1 dito - Crownglas
1 Objectif brut Flint- et Crownglas, de 19‴ de diamètre
12 Lentilles de Crown-glas.

Veuillez ne pas trouver mauvais, si les deux prismes ne sont pas finis, c'est le peu d'habitude de ce genre de travail et le manque d'instrumens convenables pour la précision des angles qui m'ont décidé à vous les envoyer dans cet état, ne doutant aucunement des facilités que vous avez à votre portée pour l'exécution de ce travail.

Ces échantillons, en vous aidant à juger de l'état actuel de cette fabrication, vous fourniront la certitude de la facilité, avec laquelle je peux maintenant fournir des objectifs aux modique prix du Tarif annexé. Les opticiens de Londres nous ont assuré dernièrement, que depuis le commencement de 1830 nous avons livré à-peu-près tous les disques de flintglas pour les lunettes au-dessus de 3 pouces d'ouverture, qui ont été fabriquées en Angleterre, circonstance qui me fait espérer d'aussi mériter de la confiance dans votre pays.

Je recevrai avec une vive reconnaissance les observations que vous jugerez convenables de me faire, dans l'intérêt des perfectionnemens dont cette fabrication vous paraitra susceptible; afin de rendre ces produits plus convenables et plus utiles à leur destination; n'ignorant d'ailleurs pas qu'ils laissent encore beaucoup à désirer. Mais j'ai aussi l'espoir, que le temps n'est plus éloigné où la diminution de leurs inconvéniens sera très-

appréciable. Mon principal but étant de concourir au bien de la science par tous les moyens à ma disposition, aussi m'empresserai-je de mettre à profit les communications que vous voudrez bien me faire.....

Beigefügt war folgendes Preiss-Verzeichniss:

Tarif du prix de Disques bruts, pour objectifs achromatiques. Soleure en Suisse le 1er Avril 1834.

Diamètre Pouce.	Diamètre Ligne.	la pièce à	Flint-glas Fl.	Flint-glas xr	Crown-glas Fl.	Crown-glas xr	Conditions de vente.
1	1	- - -	—	28	—	15	1° Les diamètres sont mesurés au pied de Paris.
1	4	- - -	—	45	—	24	
1	7	- - -	1	—	—	32	2° Les prix sont en florins à raison de 11 pr. C. Louis d'or neuf. payables à 4 mois de date de la facture en Papier sur Paris, Auguste ou Francfort s/M.
1	10	- - -	1	30	—	48	
2	1	- - -	2	50	1	25	
2	4	- - -	5	40	3	—	
2	7	- - -	8	30	4	20	
2	10	- - -	13	30	6	50	3° Les frais d'emballage, de transport et de retour à la charge de l'acquéreur.
3	1	- - -	18	—	9	30	
3	4	- - -	24	—	13	—	
3	7	- - -	33	—	17	—	4° Aucune vente est valable qu'autant que les pièces auront été reconnues bonnes et que les reclamations de l'acheteur ainsi que le retour de pièces rebutées, auront eu lieu durant les trois mois qui suivront la date de la facture. Il est à cet effet accordé à MM. les opticiens de polir planes les faces des disques; mais aucune de ceux qui auraient reçus de courbures ne pourra être retourné.
3	10	- - -	47	—	24	—	
4	1	- - -	56	—	29	—	
4	4	- - -	70	—	36	—	
4	7	- - -	93	—	47	—	
4	10	- - -	106	—	54	—	
5	1	- - -	126	—	64	—	
5	4	- - -	149	—	75	—	
5	7	- - -	167	—	84	—	
5	10	- - -	195	—	98	—	
6	1	- - -	232	—	117	—	
6	4	- - -	260	—	132	—	5° Les lentilles de Crown-glas de 3 à 11 lignes de diamètre se vendent 1 fl. 30 xr. la douzaine.
6	7	- - -	300	—	154	—	
6	10	- - -	355	—	178	—	
7	—	- - -	417	—	210	—	6° Le prix des prismes est le même que celui d'un disque de même poids pr. chaque pièce.
							7° Les disques au-dessus des mesures indiqués ci contre seront l'objet de transactions particulières. Cet atelier en a déjà livré de $11^1/_6$ pouce.

Sowohl das freundliche Zutrauen des Briefstellers, als auch das vielversprechende Ansehen der übersandten Glassorten regten mich an, auf ihre Untersuchung alle mir mögliche Sorgfalt zu verwenden.

Die Scheiben hatten von aussen schon die rohe Form von

Linsen; ihre Oberfläche war geschmolzen, rauh und undurchsichtig. Doch waren sie an den Rändern an zwei gegenüberstehenden Stellen angeschliffen, so dass man durch ihr klares, wasserhelles Innere sehen konnte. Die dreiseitigen Prismen ($2\frac{1}{4}$'' Höhe, $1\frac{1}{2}$'' Breite) waren auch nur an den Endflächen angeschliffen.

Zuerst ward das specifische Gewicht ermittelt. Von dem Flintglas hatten die Scheiben ein sp. Gew. = 3,675
das Prisma = 3,673. Von dem Crownglas hatten Scheiben und Prisma dasselbe spec. Gewicht, = 2,466.

Nachdem die Prismen geschliffen und sorgfältig polirt waren, zeigte sich das des Flintglases ganz klar und farblos, mit einem fast unmerklichen Stich ins Gelbliche. Es waren darinnen durchaus keine Wellen, Streifen oder Federn zu erkennen, nur wenige ganz kleine Bläschen zeigten sich in der Glasmasse und etwas mehr davon hart an den Seitenflächen. Das Crown-Prisma spielte ins Grünliche, zeigte mehr und grössere Bläschen im Innern, noch mehrere an den Seiten; war jedoch übrigens auch wasserhell und streifenfrei.

Die genauere optische Untersuchung (nach der in der angeführten Abhandlung bezeichneten Methode) ergab:

Brechungs-Verhältniss { des Flintglases = 1,62895 = n'
des Crownglases = 1,51695 = n

Zerstreuungs-Verhältniss = 0,643197 = Z (nach der Bezeichnung von Herschel, nach der von Fraunhofer $Z' = Z \times \frac{n-1}{n'-1}$ = 0,52866).

Diese Verhältnisse nähern sich sehr denen der bessten Fraunhofer'schen Gläser. Dasjenige Flintglas von den letzteren, welches die Farben am stärksten zerstreute, hatte ein Br. Verh. n' = 1,636 und gegen ein Crownglas vom Br. Verh. n = 1,530, ein Zerstr. Verh. Z = 0,603 (oder Z' = 0,502. Vergl. Prechtl, praktische Dioptrik S. 93.)

Den gefundenen Zahlen gemäss, wurden nun die Halbmesser für ein achromatisches Objectiv von 16 Zoll Brennweite nach der Herschel'schen Formel berechnet:

Crownglas biconvex { 1te Fläche 10'', 867
2te Fläche 4'', 256

Flintglas { 3te Fläche 4″, 536
concavconvex { 4te Fläche 27″, 667.

Eben so ward aus den mitgeschickten kleineren, roben Okular-Linsen desselben Crownglases ein terrestrischer, achromatischer Okular-Einsatz von vier planconvexen Linsen berechnet. Das Schleifen, Poliren, Centriren und die ganze Zusammensetzung des hieraus verfertigten Fernrohrs ward von dem in optischen Arbeiten überaus geschickten Herrn Hofmechanikus Deicke besorgt. Erst nach völliger Vollendung der Gläser liess sich ihre Beschaffenheit recht beurtheilen. Die Flintglas-Linse erwies sich ganz homogen und fehlerfrei; die dazu gehörige Crown-Linse war in der Mitte rein, an den Seiten mit verschiedenen Bläschen besetzt. Eine der grösseren Okular-Linsen zeigte nicht weit von der Mitte einen federartigen Streifen, welcher an dieser Stelle das Sehen undeutlich machte. Sie musste deshalb, obgleich ganz fertig, verworfen und eine andere geschliffen werden. Das Fernrohr von 15½ Linien Oeffnung und 21facher Vergrösserung übertraf alle damit verglichenen von ähnlichen Dimensionen, an Deutlichkeit, Lichtstärke, Schärfe und Farblosigkeit der Bilder. — Diese Ergebnisse meldete ich dem Herrn Daguet und empfahl ihm darauf zu sehen, dass sein Crownglas freier an Bläschen und Streifen erschiene, welches vielleicht dadurch erreicht würde, wenn es etwas länger in der Schmelzhitze verbliebe. Auch würde zur Erlangung eines vollkommenen Achromatismus es zu wünschen sein, wenn dieses Crownglas eine etwas stärkere Licht-Brechung besässe, was durch einen Zusatz von 10 bis 15 Procent gebrannten und an der Luft zerfallenen Kalkes zu dem gewöhnlichen Glassatz zu erzielen wäre. Endlich ersuchte ich ihn, mir wo möglich einige seiner grössten Glas-Platten zukommen zu lassen, um dieselben in Stuttgart, wo ich in der bevorstehenden Versammlung der Naturforscher einige Worte über seine so gelungenen optischen Fabrikate sagen wollte, vorzuzeigen. Darauf hatte ich die Freude nebst einem Brief und manchen interessanten Notizen von demselben zwei ausgezeichnet schöne Platten von Flint- und Crown-Glas zu erhalten, jede von *sechs Zoll und sechs Linien* pariser Maass Durchmesser. Sie waren wie die oben angeführten kleineren gebildet, (d. h. durch Aussuchen geeigneter Stücke aus der gan-

zen, geschmolzenen und nach dem Erkalten in mehrere Theile gesprungenen Glasmasse und durch nachheriges Wiedererweichen derselben in besonderen Formen unter der Muffel) und waren eben so an zwei entgegengesetzten Stellen des Randes angeschliffen. Diese Platten nebst den oben genannten Prismen und dem Fernrohr legte ich in der physikalisch-chemischen Section der in Stuttgart versammelten Naturforscher vor und über ihre in die Augen springende Güte und Trefflichkeit war nur Eine Stimme.

Somit wäre dieses Fabrikat, das nur aus der umsichtigsten Anwendung gründlicher chemischer und technischer Principien hervorgehen kann, auch in Deutschland empfohlen und der Unternehmer wird, durch erhöhte Theilnahme aufgemuntert, sicher nicht verfehlen, an fortwährender Vervollkommnung desselben zu arbeiten. Wenn die Verfertigung der *dialytischen* Fernröhre (wo die hintere Flintglas-Linse beträchtlich entfernt von der vorderen Crown-Linse des Objectivs zu stehen kommt,) mehr Umfang gewinnt, so sind zu Herstellung auch der kräftigsten Refractoren nicht mehr sehr grosse, sondern kleinere Flintglas-Scheiben aber von starker Farbenzerstreuung und besonderer Reinheit erforderlich. Die von Plössl in Wien verfertigten, haben sich bereits einen grossen Ruf erworben. Eine Uebersicht der darin gemachten Fortschritte giebt Jacquin in Baumgartners Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften 1834. III. 1. S. 57 flgg. und dabei eine Vergleichung der Preise der Glassorten für die ältere Einrichtung (ein gleich grosses Crown- und Flintglas) und die neuere (ein grosses Crown- und ein kleines Crown- und Flintglas):

Oeffnung.	ältere Einrichtung.		Dialytisch.	
4″	Flint	56 flor.	3	flor.
	Crown	29 —	$11\frac{1}{4}$ —	
			29 —	
		85 flor.	$33\frac{1}{4}$	flor.
6″	Flint	232 flor.	18	flor.
	Crown	117 —	$91\frac{1}{2}$ —	
			117 —	
		349 flor.	$144\frac{1}{2}$	flor.

Oeffnung.	ältere Einrichtung.		Dialytisch.
8″	Flint	980 flor.	70 flor.
	Crown	274 —	36 —
			274 —
		1254 flor.	380 flor.
10″	Flint	1688 flor.	126 flor.
	Crown	544 —	64 —
			544 —
		2232 flor.	734 flor.
12″	Flint	2880 flor.	232 flor.
	Crown	1000 —	117 —
			1000 —
		3880 flor.	1349 flor.

Man sieht, dass die hier angegebenen Preise ganz genau *dieselben* sind, wie die in dem obigen Daguet'schen Preisverzeichniss.

---

8) *Krystallisirter Gallenstein,*

vom

Prof. Marx.

Kürzlich hatte ich Gelegenheit, einen Gallenstein zu untersuchen, der ganz aus durchsichtigen krystallisirten Blättchen bestand. Ihre krystallographische sowohl als optische Untersuchung zeigte, dass die Formen des Gallenfetts dem unregelmässigen (prismatischen, ein- und eingliedrigen) Systeme zugehören. Das Genauere wird in der Abhandlung enthalten sein, welche der Arzt, von dem ich die Concretion zum Untersuchen erhielt (mein Bruder, Professor der Medicin in Göttingen), darüber bekannt machen wird.

Imponderabilien.

I.

Ueber die chemischen Wirkungen des Lichts.

Aus einer Gratulationsschrift an Herrn Hofrath Trommsdorff von F. P. Dulk.*)

Sobald man anfing, die chemischen Wirkungen des Sonnenlichtes, sowohl des ungefärbten als des gefärbten, zu erforschen, fand man bald, dass dem ungefärbten Lichte im Allgemeinen die Eigenschaft zukomme, den mit Sauerstoff verbundenen Körpern diesen zu entziehen, dass also das ungefärbte Licht desoxydirend wirke. Nicht so übereinstimmend sind die Angaben über die chemischen Wirkungen, welche durch die verschiedenen gefärbten Strahlen des gebrochenen Lichtes hervorgebracht werden. Indem ich jedoch die eben so zahlreichen als vortrefflichen Untersuchungen der ausgezeichnetsten Physiker und Chemiker als bekannt voraussetze, und daher hier übergehe, will ich nur des Bestrebens gedenken, in den beiden Enden des Farbenspectrums des Lichtes einen ähnlichen Gegensatz nachzuweisen, wie in den beiden Polen der Electricität. Bekanntlich ist diese, zuerst von Ritter ausgesprochene, Ansicht besonders von Ruhland aufgefasst worden, welcher durch Versuche nachgewiesen zu haben angab, dass dem Lichte sowohl die Fähigkeit zu desoxydiren, wie auch zu oxydiren, zugeschrieben werden müsse, und dass überhaupt das Licht ein gleiches polarisches Verhalten zeige, wie die Elec-

*) De lucis effectibus chemicis. Commentatio, qua viro illustrissimo Joan. Barth. Trommsdorff ad festa doctoratus semisecularia condecoranda gratulatur Ordo philosophorum in universitate Regimontana, interprete Friderico Philippo Dulk, chemiae professore. Regimontii 1834. Prostat apud Aug. Guil. Unzer.

tricität. In der neuesten Zeit haben **Matteucci** und **Berlocci** (Schw. Sol. Jahrb. 1830. XXVIII. 67 u. 69.) durch in dieser Absicht angestellte Versuche zu beweisen gesucht, dass nicht nur in Glasscheiben durch das Sonnenlicht Electricität überhaupt erregt werden könne, sondern dass auch in den beiden entgegengesetzten Enden des Farbenspectrums die entgegengesetzten Electricitäten hervorgerufen würden, wogegen dieselben Glasscheiben, wenn sie nur erwärmt und nicht zugleich dem Lichte ausgesetzt wurden, sich nicht im mindesten electrisch zeigten. Ferner sahen sie, dass zwei Kupferscheiben, von denen die eine dem violetten, die andere dem rothen Lichte ausgesetzt wurde, wenn man sie mit Metallstreifen verband, in präparirten Fröschen Zuckungen hervorbrachten, wogegen dieselben Scheiben in dunkler Hitze erwärmt keine Wirkung zeigten. **Faraday** hat jedoch bei Wiederholung dieser Versuche durch zwei Sommer hindurch, wobei er nur statt der präparirten Frösche sich eines sehr leicht beweglichen Galvanometers bediente, von den Sonnenstrahlen in England keine Spur von Electricität erhalten.

Haben sich also auch die Naturforscher in den früheren und in den neueren Zeiten die Beantwortung der Frage, in welchem Verhältnisse Licht und Electricität stehen, zur Aufgabe gestellt, so ist sie doch bis jetzt nicht gelöst worden. Diese Frage aber ist in theoretischer Hinsicht von sehr grossem Interesse. Wenn wir nämlich bei der Vereinigung der beiden entgegengesetzten Electricitäten Licht entstehen, dieses aus jenen gleichsam sich bilden sehen, so können auch die beiden electrischen Kräfte als im Lichte im ruhenden Zustande sich befindend angesehen, und das Auseinandertreten beider Electricitäten bei einer optischen Zerlegung des Lichtes als möglich angenommen werden. So wie ferner die Electricität als eine chemisch wirkende Kraft angenommen wird, welche sowohl das Vermögen besitzt, chemische Verbindungen herzustellen, als sie zu trennen, so kommen auch dieselben Eigenschaften dem Lichte zu. Von der Electricität wissen wir, dass sie in zwei Pole, in die positive und in die negative Electricität, getrennt werden könne, und dass dann diese beiden Pole entgegengesetzte chemische Wirkungen zeigen; von dem Lichte lehrt die Erfahrung, dass es ein Farbenspectrum bilden könne, dessen Farbenstrahlen sich in chemischer Hinsicht wenigstens

verschieden verhalten, von dem jedoch alle bisherigen Erfahrungen nur zu der Vermuthung berechtigen, dass die beiden Enden des Farbenspectrums den beiden Polen der Electricität zu vergleichen seien. Soll aber eine solche Vergleichung durchgeführt werden, so kann sie sich nur darauf gründen, dass das eine Ende des Farbenspectrums hinsichts der chemischen Wirkung mit der positiven, das andere Ende aber mit der negativen Electricität übereinstimme, dass also durch die beiden Enden des Farbenspectrums chemische Wirkungen hervorgebracht würden, welche den durch die beiden Electricitäten hervorgebrachten entsprechen, und chemisch zusammengesetzte Körper eben so durch die Einwirkung der beiden Enden des Farbenspectrums in ihre Bestandtheile zerlegt würden, wie diess durch die Einwirkung der beiden Electricitäten geschieht. Hierüber wissen wir aber so gut wie gar nichts, und unsere Kenntniss von den chemischen Wirkungen des Sonnenlichts besteht hauptsächlich darin, dass dasselbe im Allgemeinen den mit Sauerstoff oder auch andern mächtig negativ electrischen Stoffen verbundenen Körpern diese zu entziehen strebe, dass diese Eigenschaft dem verschieden gefärbten Lichte in verschiedenem Grade zukomme, und zwar in der Art, dass sie sich in dem violetten Lichte am stärksten finde, in den folgenden gefärbten Strahlen allmählig abnehme, und in dem rothen Lichte sich gar nicht mehr wahrnehmen lasse.

Um nun über diesen Gegenstand einige Versuche anzustellen, bemühte ich mich, weil nach den bisherigen Erfahrungen die durch mit den prismatischen Farben gefärbtes Glas hindurchgehenden Strahlen des weissen Sonnenlichtes ganz eben so wirken, wie die Strahlen des Farbenspectrums selbst, und hierdurch die Anstellung der Versuche sehr erleichtert wird, Glasglocken von den reinen Farben des prismatischen Lichtes mir zu verschaffen. Dieses hat indessen seine grossen Schwierigkeiten, und von den Glasglocken, welche ich erhielt, zeigten bei einer vorgenommenen Prüfung nur die violette, die grüne und die rothe die gehörige optische Beschaffenheit, diese aber in einem solchen Grade, dass nichts zu wünschen übrig blieb, indem sie durchaus kein anderes Licht hindurchliessen. Da nun dieses die Hauptfarben sind, so beschloss ich, mich der

drei genannten Glasglocken zu bedienen, und fügte ihnen nur noch eine weisse und eine mit schwarzer Farbe überzogene Glocke bei. Die Substanzen nun, welche unter diesen Glocken dem violetten, grünen und rothen Lichte, dem weissen Lichte und der Dunkelheit bei Zutritt der atmosphärischen Luft ausgesetzt werden sollten, waren: Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid, Chlorsilber, Silberoxyd, Kupferoxyd und ein Gemenge aus metallischem Quecksilber und Zucker, in welchem das Quecksilber durch anhaltendes Reiben so fein zertheilt worden war, dass keine Kügelchen mehr zu erkennen waren. Von den fünf ersten Substanzen wurde ein bestimmtes Gewicht, nämlich ein Gramm von jeder, angewandt, und diese auf gleich falls vorher tarirten Uhrgläsern ausgebreitet, um nach Beendigung des Versuchs eine etwaige Ab- oder Zunahme des Gewichts der genannten Substanzen wahrnehmen zu können. Das Gemenge aus Quecksilber und Zucker wurde nicht gewogen. Um aber auch den Versuch darauf zu richten, ob das Licht das der Electricität zukommende Vermögen, zusammengesetzte Substanzen in ihre Bestandtheile zu zerlegen, besitze, wurde eine Auflösung von Chlorcalcium in kleinen unter einander mit Kautschukröhren verbundenen Glasröhren, welche mit derselben Auflösung angefeuchtete baumwollene Fäden enthielten, dem Lichte in der Art ausgesetzt, dass die eine Glasröhre in die weisse, die andere in die geschwärzte, die eine in die violette, die andere in die rothe, die eine in die violette, die andere in die grüne, die eine in die grüne, die andere in die rothe Glasglocke reichte. Um die Wärmegrade zu vergleichen, wurde einer jeden oben durchbohrten Glasglocke ein mit den andern verglichenes Thermometer eingesenkt, jedoch zeigten sich nicht so bedeutende Unterschiede der in den verschiedenen Glocken herrschenden Temperatur, dass hierauf Gewicht gelegt werden könnte. Die so vorgerichteten Glasglocken wurden nun vom 1ten Mai ab bis Mitte August und darüber dem Sonnenlichte ausgesetzt, welches jedoch nur von Morgen bis Mittag die Glocken treffen konnte. Der an heitern Tagen sehr reiche Sommer war dem Unternehmen günstig.

Nach Beendigung des Versuchs zeigten nun die innerhalb der Glocken befindlich gewesenen Substanzen folgendes Verhalten:

A.

Quecksilberoxyd. Das unter der schwarzen Glocke befindliche Quecksilberoxyd schien weder dem äussern Ansehen, noch dem Gewichte nach verändert zu sein.

— — — — Das unter der weissen Glocke war auf der Oberfläche grau mit schwarzen Rändern, der unter dieser befindliche Theil des Oxyds, der eben dadurch gegen die Einwirkungen des Lichtes geschützt worden war, zeigte sich unverändert. Die Masse wog jetzt 0,991 Gr., so dass 0,009 Gr. fehlten. Nehmen wir nun an, dass das am Gewicht Fehlende in Sauerstoff bestanden habe, und dass ein Gemenge aus Quecksilberoxyd mit Oxydul entstanden sei, so muss dieses auf 0,7445 Gr. Oxyd 0,2555 Gr. Oxydul enthalten haben.

— — — —, welches unter der violetten Glocke dem Lichte ausgesetzt gewesen war, hatte ebenfalls eine graue Oberfläche angenommen, jedoch in einem etwas geringeren Grade, zeigte auch nicht so schwarze Ränder; das unter dieser dünnen Schicht befindliche Oxyd hatte seine ursprüngliche Farbe beibehalten. Das Gewicht der Masse war um 0,005 Gr. geringer geworden, und nehmen wir auch hier wieder das Fehlende für dem Oxyd entzogenen Sauerstoff an, so würde die Masse einem Gemenge aus 0,8583 Gr. Oxyd und 0,1417 Gr. Oxydul entsprechen.

— — — —, welches unter der rothen Glasglocke gestanden hatte, liess eine so geringe Veränderung wahrnehmen, dass man eine solche blos dadurch, dass man dieses Oxyd mit dem unter der schwarzen Glocke befindlichen verglich, wahrnehmen konnte. Beim Wägen fand sich eine Gewichtsverminderung von 0,001 Gr., so dass man die Masse als ein Gemenge von 0,971 Gr. Oxyd und 0,029 Gr. Oxydul annehmen konnte.

— — — — unter der grünen Glocke zeigte sehr deutlich eine ins Graue übergehende Farbe auf der Oberfläche, aber in weit geringerem Grade, als die Oxyde unter der weissen und der violetten Glocke. Die Gewichtsverminderung betrug 0,002 Gr., was einem Gemenge aus 0,9433 Gr. und 0,0567 Gr. Oxydul entspricht.

Um diese Berechnungen zu prüfen, wurde jede Pulver-

masse für sich in einem Glase übergossen und nach und nach so viel Salpetersäure hinzugesetzt, als zur Auflösung erforderlich war, worauf man den klar filtrirten Auflösungen Chlorwassersäure hinzusetzte, wodurch sie sämmtlich mehr oder weniger getrübt wurden. Sobald sich das Quecksilberchlorür abgesetzt hatte, wurde dieses aus jeder Auflösung besonders auf einem gewogenen Filtrum gesammelt und ausgewaschen; zu meinem Leidwesen zeigten aber die einzelnen Wägungen so wenig Uebereinstimmung mit den früheren, dass es unnütz ist, sie hier anzuführen. Ich will jedoch hierbei nicht mit Stillschweigen übergehen, dass auch die Auflösung des unter der schwarzen Glocke befindlich gewesenen Oxydes, wenn gleich nur sehr wenig durch Chlorwasserstoffsäure getrübt worden war. Das von mir zur Scheidung des Quecksilberoxyduls von Quecksilberoxyd, wenn sie zusammen vorkommen, angewandte Verfahren ist das gewöhnliche, und wenn es hier kein günstiges Resultat gab, so kann man die Ursache davon wohl nur in der heissen Temperatur des vorigen Sommers suchen, wodurch auch selbst in den sehr verdünnten Auflösungen ein Theil des erzeugten Quecksilberchlorürs während des Absetzenlassens in Quecksilberchlorid verwandelt worden war.

B.

Quecksilberchlorid. Das unter der schwarzen Glocke befindlich gewesene Quecksilberchlorid schien dem äussern Ansehen nach völlig unverändert zu sein, es hatte aber um 0,069 Gr. an Gewicht zugenommen.

— — — — unter der weissen Glocke zeigte eine etwas gelbliche Oberfläche mit ein wenig ins Graue neigenden Rändern; die Gewichtszunahme der Masse betrug 0,063 Gr.

— — — —, welches unter der violetten Glocke die Einwirkung des Lichtes erfahren hatte, zeigte sich dem vorigen ganz ähnlich, und beim Wägen eine Gewichtszunahme von 0,069 Gr.

— — — —, welches dem rothen Lichte ausgesetzt gewesen war, zeigte sich dem Ansehen nach fast völlig unverändert, und die Farbe der Oberfläche hatte kaum einen gelblichen Schein angenommen. Das Gewicht der Masse war um 0,068 Gr. grösser als zuvor.

Quecksilberchlorid unter der grünen Glocke war dem vorigen sehr ähnlich, nur betrug die Gewichtszunahme hier 0,084 Gr.

Wider alles Erwarten hatte das Quecksilberchlorid in allen Schälchen während des Versuchs eine nicht unbedeutende Gewichtsvermehrung erfahren. Dass diese nun nicht der Einwirkung des Sonnenlichtes zugeschrieben werden könne, sondern von der Aufsaugung des atmosphärischen Wassergases abgeleitet werden müsse, ist wohl keinem Zweifel unterworfen. In allen Schälchen, welche denselben Zeitraum hindurch dem weissen und verschieden gefärbten Lichte, so wie der Dunkelheit ausgesetzt gewesen waren, zeigte sich die Oberfläche des Salzes mehr oder weniger verändert, denn die völlig weisse Farbe des Quecksilberchlorids neigte sich jetzt mehr oder weniger ins Gelbliche. Hierdurch entstand die Vermuthung, dass bei allen ein Theil des Chlorids in Chlorür verwandelt worden sei. Um dieses zu untersuchen, wurde jede Salzmasse besonders in ein Glas geschüttet, mit destillirtem Wasser übergossen, und durch Umrühren mit einem Glasstabe die Auflösung der auflöslichen Theile befördert. In allen Gläsern blieben Theile des Salzes ungelöst, welche auf gewogenen Filtern gesammelt und ausgewaschen wurden, bis in dem abtröpfelnden Wasser auch nicht eine Spur mehr von Quecksilberchlorid durch Reagentien erkannt werden konnte. Der Rückstand in dem Filtrum von der schwarzen Glocke wog 0,203 Gr., der von der weissen Glocke 0,220 Gr., der von der violetten 0,200 Gr., der von der rothen Glocke 0,194 Gr., und endlich der von der grünen Glocke 0,141 Gr. Jede dieser in den Filtern gesammelten Massen wies sich bei der chemischen Prüfung als Quecksilberchlorür aus, ohne alle andere Beimischung; denn aufgegossene Essigsäure hatte aus allen auch nicht eine Spur von Quecksilber ausgezogen. Ich bemerke dieses deshalb, weil Vogel bei dem in Aether aufgelösten und dem Sonnenlichte ausgesetzten Quecksilberchlorid gefunden hat, dass es in Quecksilberchlorür und kohlensaures Quecksilberoxydul verwandelt, auch dass das Chlorür am Lichte schwarz werde.

Es ist auffallend, dass diese Umwandlung eines Theils des Quecksilberchlorids in Chlorür auch beim Ausschlusse des Lichtes unter der schwarzen Glasglocke erfolgt war, welchen Er-

folg man nur der Wärme, vielleicht unter Mitwirkung des von dem Salze aus der Atmosphäre aufgenommenen Wassers, zuschreiben kann. Dass nun eine solche Reduction des Chlorids in Chlorür allein durch niedrigere Wärmegrade, die jedoch während dieses Sommers häufig über 30° R. gingen, wenn sie nur längere Zeit hindurch einwirken, herbeigeführt werden könne, schien mir merkwürdig, und um auch hierüber einen Versuch anzustellen, wurde etwas Quecksilberchlorid in eine kleine Glasretorte, deren Mündung unter ein mit destillirtem Wasser angefülltes Glas gebracht wurde, geschüttet, und hier mehrere Stunden hindurch im Sandbade bei einer zwischen 60 — 80° R. sich haltenden Temperatur erhalten. Während dieser Erhitzung des Salzes schienen kleine Glasblasen in dem Wasser aufzusteigen, und ein in jenes Wasser nach Beendigung des Versuchs eingetauchter Streifen Lackmuspapier veränderte ein wenig seine Farbe. Die in der Retorte vorhandene Salzmasse löste sich jetzt nicht völlig in Wasser auf, und beim Filtriren blieb auf dem Filtrum ein wenig eines schwarzen Pulvers zurück, welches, sehr gut mit Wasser abgewaschen, Kupfer weiss färbte, und sich dadurch als metallisches Quecksilber zu erkennen gab. Wenn nun hieraus hervorgeht, dass das Quecksilberchlorid schon durch Hitze allein zersetzt werde, so folgt zugleich, dass, wenn Licht und Wärme zugleich einwirken, unter der weissen Glasglocke, die grösste, unter der schwarzen, violetten und rothen eine fast gleiche, unter der grünen Glocke aber eine geringere Menge des Salzes zersetzt werden müsse. Hierbei verliert das Quecksilberchlorid immer Chlor, bei den niedrigeren Wärmegraden der Sonne wird es aber nur zu Chlorür, bei den höheren des Sandbades aber zu metallischem Quecksilber reducirt.

C.

Chlorsilber. Sowohl das Chlorsilber, welches unter der schwarzen, als dasjenige, welches unter der rothen Glasglocke gestanden hatte, zeigte sich in Hinsicht des äussern Ansehens wie des Gewichts völlig unverändert, und das dem rothen Lichte ausgesetzt gewesene Salz hatte auch nicht den mindesten Schein einer rothen Farbe, was Seebeck beobachtet hat, angenommen. Es findet sich über diese nichts anzuführen.

Chlorsilber unter der weissen Glocke hatte auf der Oberfläche eine schwarze Farbe angenommen, wogegen das unter dieser Schicht befindliche und dadurch vor der Einwirkung des Lichtes geschützte Salz die weisse Farbe beibehalten hatte. Das Gewicht der Masse zeigte sich fast unverändert, denn die durch die Wage angezeigte Gewichtszunahme war so gering, dass sie nicht in Rechnung gebracht werden konnte.

— — —, welches unter der violetten Glocke gestanden hatte, war dem vorigen, dem äussern Ansehen, wie dem Gewichte nach, völlig ähnlich.

— — —, dem grünen Lichte ausgesetzt, zeigte eine schwärzliche Oberfläche, war aber dem Gewichte nach unverändert.

Dieses Salz ist wohl am häufigsten über die durch das Sonnenlicht darin hervorgebrachten Veränderungen untersucht worden. Dass das Chlorsilber, in früheren Zeiten mit dem Namen salzsaures Silberoxyd bezeichnet, am Lichte sich schwärze, hatte schon Scheele beobachtet. Berthollet, den Erfahrungen Scheele's über diesen Gegenstand im Allgemeinen beistimmend, gab noch an, gefunden zu haben, dass aus dem unter Wasser dem Lichte ausgesetzten salzsauren Silber Glasblasen entwickelt würden, dass das durch das Licht gebräunte Salz ganz eben so, wie das weisse unveränderte von Aetzammoniakflüssigkeit aufgelöst werde, dass es in der Hitze geschmolzen nicht Sauerstoff, sondern Salzsäure ausgebe, und endlich dass dieses Salz beim Zutritte der Luft nicht nur im Lichte, sondern auch in der Dunkelheit sich braun färbe, welche Erfahrungen jedoch mit den von andern Naturforschern gemachten nicht übereinstimmten. Ritter sah das salzsaure Silber unter violettem und blauem Lichte sich früher und stärker braun färben als unter dem rothen, gelben und grünen. Pl. Heinrich und Link beobachteten, dass dunkle Wärme bis auf 30° R. und darüber in dem salzsauren Silber weder eine äussere noch innere Veränderung hervorbrachte, dass aber das Salz bei vereinter Einwirkung von Licht und Wärme sich schnell braun färbe, ohne jedoch Sauerstoff abzugeben, dass feuchtes Salz schneller als trocknes jene Farbe annehme, dass durch das vermittelst eines Brennspiegels concentrirte Licht das

salzsaure Silber aufs schnellste geschwärzt werde, dass auch das Licht des Mondes beinahe dieselbe Wirkung hervorbringe, und dass endlich Königswasser, mit welchem das salzsaure Silber übergossen worden, jede Veränderung der Farbe verhindere. Auch Fischer fand, dass nur dem Lichte allein, nicht der Wärme, die Eigenschaft zukomme, das salzsaure Silber zu färben, dass jene Wirkung durch Wärme verstärkt werde, dass Wasser hierzu nicht nothwendig sei, dass das salzsaure Silber nach Beendigung des Versuchs so viel an Gewicht verloren habe, als Salzsäure davon gegangen ist, dass ein Theil des Salzes reducirt werde, wobei er aber annimmt, dass dieser reducirte Theil mit dem nicht zersetzten Salze verbunden bleibe und ein basisches Salz bilde. Wetzlar*) wies dann durch Versuche nach, dass durch Einwirkung des Sonnenlichtes aus dem Chlorsilber nicht Sauerstoff und Chlorwasserstoffsäure, sondern Chlor ausgeschieden werde, dass also die Reduction des Chlorsilbers zu metallischem Silber der Austreibung von Chlor, nicht aber einer Wasserzersetzung, dessen Sauerstoff gasförmig entweiche, dessen Wasserstoff dem Chlorsilber Chlor entziehe und so als Chlorwasserstoffsäure entweiche, zuzuschreiben sei, dass also die Zersetzung des Chlorsilbers (was schon früher bekannt war) auch ohne Wasser erfolgen könne. Das durch das Sonnenlicht geschwärzte Chlorsilber sei aber ein Subchlorid, d. h. eine chemische Verbindung des Silbers mit einer geringeren Menge Chlor als im Chlorsilber, und diese Verbindung könne auch ohne das Sonnenlicht dadurch, dass man die Chloride von Eisen, Kupfer oder Quecksilber auf metallisches Silber einwirken lasse, dargestellt werden, und zwar am schnellsten, wobei auch die sonst eintretende Bildung von gewöhnlichem Chlorsilber vermieden werde, auf die Weise, dass man Blattsilber mit einer Auflösung von Eisen- oder Kupferchlorid übergiesst, wobei das Silber fast in dem Augenblicke, wo es mit der Auflösung in Berührung kommt, in schwarze Schuppen zerfalle, welche das Subchlorid darstellen, sogleich aber von der Flüssigkeit abgesondert und mit Wasser abgewaschen werden müssen, weil, wenn diess nicht geschieht, gewöhnliches Chlorsilber entstehe. Dieses Silbersubchlorid werde

*) Schw. Sol. Jahrb. 1828. II. 466.

von Salpetersäure weder aufgelöst noch zersetzt, von Aetzammoniakflüssigkeit aber in auflösliches Silberchlorid und in unaufgelöst zurückbleibendes metallisches Silber geschieden. Eine von allen bisher bekannten abweichende Meinung hat Cavallier*) vorgetragen. Nach dieser soll das geschwärzte Chlorsilber von dem weissen nur in Hinsicht der Cohäsion abweichen, in chemischer Beziehung aber ganz damit übereinstimmen. Wenn frisch bereitetes Chlorsilber in Aetzammoniakflüssigkeit aufgelöst, und in die Auflösung Chlorgas geleitet wird, so treten auch hier die beim Hineinleiten von Chlorgas in Aetzammoniakflüssigkeit sich zeigenden bekannten Erscheinungen ein, dann aber wird, wie Cavallier angiebt, die Flüssigkeit getrübt, und es entsteht ein grauer, ins Violette übergehender, jedoch erst nach völliger Zersetzung des Ammoniaks ausscheidender Niederschlag, welcher von Aetzammoniakflüssigkeit völlig aufgelöst, und aus dieser Auflösung durch Salpetersäure als weisses Chlorsilber gefällt wird, und der, wenn ihm durch metallisches Zink das Chlor entzogen wird, eben so viel metallisches Silber giebt, als man von dem weissen Chlorsilber erhält.

Was sich nun aus meinen hierüber angestellten Versuchen ergeben hat, ist Folgendes. Das durch das weisse und violette Licht geschwärzte Chlorsilber wurde jedes besonders mit Aetzammoniakflüssigkeit übergossen, welche zwar den bei weitem grössten Theil davon auflöste, jedoch auch ein schwarzes Pulver ungelöst liess, welches sich wie metallisches Silber verhielt, unter dem Polirstahl metallischen Glanz annahm, und in einer kleinen Glasretorte mit Salpetersäure übergossen unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas, sogleich in salpetrichte Säure übergehend, aufgelöst wurde. Da aus der ammoniakalischen Auflösung durch Salpetersäure ganz weisses Chlorsilber gefällt wurde, so scheint zu folgen, dass das geschwärzte Chlorsilber ein Gemenge von unverändertem Chlorsilber und metallischem Silber gewesen sei. Als das im grünen Lichte weniger geschwärzte Salz mit Salpetersäure übergossen wurde, löste diese die geschwärzten Theile auf, so dass die Auflösung durch Chlorwas-

*) Journ. de pharm. 1830. Septbr. 332; Pharm. Centr. Bl. 1830. 502.

serstoffsäure etwas getrübt wurde, und das unaufgelöst gebliebene Chlorsilber fast völlig weiss erschien.

Um Wetzlar's Angaben zu prüfen, befolgte ich das von ihm zur Darstellung des Silbersubchlorids angegebene Verfahren. In der That zerfiel Blattsilber, wenn es mit Eisen-Kupfer- oder Quecksilberchlorid-Auflösungen übergossen wurde, in schwärzliche Blättchen, die sogleich durch Abwaschen mit destillirtem Wasser von den Chloriden befreit wurden, denn wenn diese länger einwirkten, so bildete sich gewöhnliches Chlorsilber. Diese das Subchlorid Wetzlar's darstellenden Blättchen wurden bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft von Salpetersäure gar nicht angegriffen, denn diese wurde auch nach mehreren Stunden von Chlorwasserstoffsäure nicht im mindesten getrübt; als man aber längere Zeit hindurch äussere Wärme einwirken liess, da löste sich Silber auf, welches aus der Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber reichlich gefällt wurde, und das ungelöst gebliebene Chlorsilber erschien mit schwach bräunlich-röthlicher Farbe, wurde jedoch von aufgegossener Aetzammoniakflüssigkeit sogleich und beinahe völlig aufgelöst. Ein anderer Theil jener schwärzlichen Blättchen wurde mit Aetzammoniakflüssigkeit übergossen, durchgeschüttelt und zum Absetzen hingestellt. Hierbei schied sich ein schwarzes Pulver aus mit untermischten glänzenden Blättchen metallischen Silbers, welche letztere schon beim Durchschütteln deutlich erkannt worden waren; auch das schwarze Pulver nahm nach dem Trocknen unter dem Polirstahl metallischen Glanz an. Als ein anderer Theil jener Blättchen in einem Platinschälchen erhitzt wurde, konnte nicht das Ganze in völligen Fluss gebracht werden, sondern es blieb ein Theil der Masse in der Mitte ungeschmolzen, und dieser nahm mit der Feile gestrichen metallischen Glanz an, wurde auch von Salpetersäure leicht aufgelöst. Nach diesen Versuchen kann ich der Meinung Wetzlar's, dass das von ihm angenommene Silbersubchlorid durch Aetzammoniakflüssigkeit in Chlorsilber und metallisches Silber zerlegt werde, nicht beistimmen. Jene schwärzlichen Blättchen sind nichts anderes als Blättchen metallischen Silbers mit einer dünnen Schicht Chlorsilber überzogen, durch welche sie zwar bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, nicht aber bei höheren Wärmegra-

den gegen die Einwirkung der Salpetersäure geschützt werden, und dann in ihre Bestandtheile zerfallen. Aetzammoniakflüssigkeit, welche das die obere Schicht bildende Chlorsilber auflöst, bewirkt jenes Zerfallen sogleich, was auch durch bis zum Glühen gesteigerte Hitze allein geschieht. Diese Versuche sind mehrmals auf abgeänderte Weise wiederholt worden, immer aber erhielt ich Resultate, welche sich mit der Annahme eines Silbersubchlorids nicht vereinigen lassen.

Ich gehe jetzt zu den Versuchen von Cavallier über. Es wurde demnach Chlorgas in eine Auflösung von Chlorsilber in Aetzammoniak hineingeleitet. Bald fing unter reichlicher Gasentwickelung aus der Flüssigkeit diese an, allmählig sich zu trüben und zu schwärzen; als jedoch mit der Hineinleitung von Chlorgas fortgefahren wurde, wobei die Flüssigkeit sich stark erwärmte, ging die Farbe der Flüssigkeit allmählig ins Dunkelgraue und Hellgraue über, und in diesem Zeitpunkte begann ein fester Niederschlag sich auszuscheiden und niederzufallen, welcher von einer fast weissen, kaum etwas ins Graue ziehenden Farbe und so dicht und schwer war, dass kaum einige leichtere Theile desselben von den die Flüssigkeit durchströmenden Gasblasen des hineingeleiteten Chlors in die Höhe gehoben wurden. Dieser Niederschlag war unverändertes Chlorsilber. Der Erfolg dieses Versuches lässt sich leicht erklären. Wenn das Ammoniak, welches hier das Auflösungsmittel für das Chlorsilber ist, durch das hineingeleitete Chlor zersetzt wird, in Ammonium, mit dem Chlor Salmiak bildend, und in gasförmig entweichenden Stickstoff, so bleibt das seines Auflösungsmittels beraubte Chlorsilber in den feinsten Theilchen ausscheidend in der Flüssigkeit suspendirt, und diese kleinsten Theilchen erscheinen, wie diess auch bei den aus Oxyden durch Wasserstoffgas reducirten Metallen fast immer der Fall ist, beinahe schwarz, wodurch auch die schwärzliche Farbe des nach Wetzlar's Vorschrift bereiteten Praeparats erklärt wird; wird aber immer mehr Ammoniak zersetzt, so nimmt auch die Menge des ausscheidenden Chlorsilbers zu, welches nun gleichsam sich zu Massen vereinigt, seine eigenthümliche Farbe annimmt und, schwerer geworden, niederfällt. Hieraus geht nun hervor, dass das von Cavallier untersuchte schwarze Chlorsilber in Rücksicht des Cohäsionszustandes verschieden, hinsichtlich seiner

chemischen Beschaffenheit aber nicht verändert gewesen, dass es aber ganz etwas anderes als das vom Sonnenlichte geschwärzte Chlorsilber sei.

D.

Silberoxyd. Die Oberfläche dieses Oxydes schien unter allen Glocken nicht wesentlich verändert zu sein, doch ging die Farbe mehr ins Schwarze, und wenn man sie einzeln gegen einander verglich, so sah man deutlich, dass das unter der weissen, der violetten und der grünen Glocke dem Lichte ausgesetzt gewesene Oxyd schwärzer geworden war, als das unter der schwarzen und der rothen Glocke. Wurden die die schwarze Oberfläche bildenden Theilchen möglichst abgesondert, so nahmen sie unter dem Polirstahl einen mehr oder weniger metallischen Glanz an, brachten auch, in eine kleine Retorte gegeben und hier mit Salpetersäure übergossen, ein Aufbrausen von sich entwickelndem Stickstoffoxydgase hervor, woraus hervorgeht, dass durch das weisse, violette und grüne Licht ein Theil des Silberoxydes zu Metall reducirt worden. Die Gewichtsveränderungen waren so gering, dass sie nicht in Anschlag gebracht werden können.

E.

Das *Kupferoxyd* war unter allen Glocken unverändert, und hatte auch nicht im entferntesten einen röthlichen Schein von etwa gebildetem Kupferoxydul angenommen; es kann demnach die chemische Verwandtschaft zwischen Sauerstoff und Kupfer, wenn sie zu Kupferoxyd verbunden sind, durch das Licht nicht überwunden werden.

F.

Das *mit Zucker bis zur Tödtung verriebene Quecksilber* hatte unter allen Glocken ganz dieselbe Farbe, wie anfänglich, und auch beim Vergleichen liess sich nicht die mindeste Verschiedenheit wahrnehmen. Wurde der Zucker mit destillirtem Wasser aufgelöst, so blieb ein aschgraues Pulver mit untermischten Quecksilberkügelchen zurück, welches jedoch etwas Quecksilberoxydul enthielt; denn Essigsäure löste beim Kochen aus allen etwas Quecksilber auf, so dass das aufs feinste unter dem Zucker vertheilte Queck-

silber im hellen Lichte wie in der Dunkelheit, im violetten wie im rothen Lichte etwas Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft aufgenommen hatte.

G.

Zuletzt muss ich noch des in Glasröhren unter den verschiedenen Glasglocken dem Lichte ausgesetzt gewesenen Chlorcalciums Erwähnung thun, was aber nur wenige Worte erfordert. In allen Röhren hatte nämlich das Salz seine chemische Beschaffenheit unverändert beibehalten, und von einer Zersetzung durch das Licht konnte keine Spur entdeckt werden.

Aus den hier angegebenen Versuchen lässt sich schliessen, dass das ungefärbte Licht die grösste, das violette eine grosse, aber geringere, und das grüne Licht eine noch geringere reducirende Kraft besitze, dass diese Kraft zwar durch Wärme verstärkt werde, jedoch auch, wie ich mich aus andern zur Winterszeit bei einer Temperatur unter 0° angestellten Versuchen überzeugt habe, ohne Wärme vorhanden sei, dass sich ein Silbersubchlorid nicht annehmen lässt, und dass endlich, wie sich aus andern Erfahrungen ergeben hat, Licht und Electricität zwar in einem gewissen Verhältnisse stehen, keinesweges aber in der Art, dass sie für gleiche Kräfte gehalten werden können, da eine Zersetzung chemischer Verbindungen, wie sie durch die Pole der Electricität erfolgt, durch die beiden Enden des prismatischen Farbenspectrums nicht bewirkt werden zu können scheint.

II.

Ueber eine neue Art der Electricitäts-Erregung,

von

Professor Marx in Braunschweig.

Bei Aufzählung der Körper, welche durch Reiben electrisch werden oder electrisch machen, wird in den physikalischen Schriften auch die *atmosphärische Luft* angeführt und

es scheint dieses beinahe von selbst aus ihrer Natur zu fliessen, da sie im trockenen Zustande ein Nichtleiter ist, und auch als electrophorisches und condensatorisches Medium dient. Man kann jedoch unbeschadet dieser Eigenschaft immer noch fragen, ob die so ausgedehnten, von einander sich abstossenden Lufttheilchen durch eine Art von Reibung Electricität zu erzeugen vermögen. *Dagegen* scheint zu sprechen, dass gerade beim heftigsten Winde die Luft-Electricität schwächer wird (s. Neues physik. Wörterbuch VI. 1. S. 492.). *Dafür* ein Versuch (ebend. III. 251.), nach welchem, wenn mit einem Blasebalg Luft gegen eine Glasscheibe getrieben wird, diese auffallende Spuren von +E annehme, also die Luft —E erhalten haben müsse. Ich habe diesen Versuch wiederholt, indem ich eine trockene Glasscheibe auf den Deckel eines Goldblatt-Electrometers legte und Luft aus einem grossen Blasebalg dagegen trieb. Es zeigte sich jedoch keine Spur von Electricität, die sofort erschien, wenn das Glas mit einem amalgamirten Leder nur leise gerieben ward. Auch bei Abänderung des Versuchs, wobei die Glasscheibe, an der der Luftstrom hinstrich, gegen eine feine Spitze, die auf das Electrometer gesteckt ward, hingehalten wurde, ergab sich das gleiche negative Resultat. — Bei weiterem Nachdenken schien mir zur sicheren Ausmittelung dieses Verhaltens eine isolirte Metallscheibe, die sich sehr schnell umdrehe und an der Luft reibe, am geeignetsten. Hier kam mir die Beschreibung des von Busolt erfundenen Farben-Kreisels (in Poggend. Ann. d. Phys. B. 32. No. 41.)*) sehr willkommen. Es dreht sich eine fünf Pfund schwere Scheibe aus Blei und Zink, vermittelst raschen

*) Die a. a. O. gegebene Beschreibung ist für die Nachverfertigung vollkommen deutlich und ausreichend. Aber für die Ausführung des Versuchs selbst finde ich darin einige bedenkliche Stellen. So heisst es S. 658: „man hält unmittelbar nach dem mit der rechten Hand vollführten Abzuge den Kreisel so lange vom Eisen ab(?), bis die letztere Hand den Teller vorgeschoben hat.“ Ich finde es ohne Beschädigung der untern Axe ganz unausführbar, ihn erst in der Luft rotiren zu lassen und dann herunter auf den Teller zu bringen, was ohne Stoss nicht abläuft, sondern lasse ihn gleich auf seiner Unterlage kreisen. Auch nehme ich keinen Porcellan-*Teller*, dessen Vertiefung den Kreisel nicht vorzuschieben gestattet, sondern eine umgekehrte *Untertasse* einer Kaffeetasse, die einen kurzen, glatten Rand hat.

Abziehens einer auf die Axe gewundenen Schnur auf einer porcellanenen Unterlage so schnell, dass sie 60 Umdrehungen in einer Secunde macht, und dieses fast $^3/_4$ Stunden lang. Ich liess mir dieses, auch in mancher andern Beziehung interessante Werkzeug verfertigen und hatte sofort das Vergnügen, zu sehen, dass ein der rotirenden Scheibe genähertes Electrometer starke Anzeigen von Electricität gab. Es galt, um zu erfahren, ob diese von der Reibung der Scheibe an der Luft, oder von der der unteren stählernen Axe an dem *Porcellan* *) herrühre. Letztere stak in einem trockenen Cylinder von Buxbaumholz, der aber eine Kappe von Messing, dann Stift und Knopf von Stahl trug. Mit einem auf dem Electrometer befestigten zugespitzten, umgebogenen Drath konnte ich alle einzelnen Theile für sich untersuchen, und sie zeigten sich alle electrisch, sowohl bei der Annäherung, als noch mehr bei der Berührung, vorzüglich am Anfang der Rotation, wo sie noch am kräftigsten war. Da ich das Holz für isolirend hielt, so glaubte ich, die Electricität des oberen Knopfes könne nur von Reibung an der Luft herrühren. Aber Gegenversuche, wo ich den Kreisel auf ein isolirtes Gestell legte und der untern Axe Electricität mittheilte, zeigten mir, dass diese sich durch das Holz bis zum oberen Knopf fortpflanze. Auch war an allen Theilen nur — E zu erkennen, was der Erregung von Metall gegen Porcellan entspricht. Auffallend wäre es immer, wenn Eisen, Blei, Messing, Holz, an Luft gerieben, nur minus-electrisch würden. Endlich wählte ich das *experimentum crucis*, ich liess den Kreisel auf einer Stahlscheibe, die auf Porcellan lag, rotiren und nun war alle Electricität, bis auf einige sehr zweideutige Spuren, verschwunden. Da das Ganze immer noch isolirt war, so hätte sie, wenn sie von der Luft-Reibung (und nicht vielmehr von der des Stahls an dem Porcellan) abhing, immer noch sich zeigen müssen. Hierdurch

*) Schon Musschenbroek führt (*Introd. ad Phil. Nat.* I. 252. §. 824.) unter den idioelectrischen Körpern die „Porcellana" auf. Neuerlich hat Döbereiner das Porcellan als besonders electrisch gerühmt. Im neuen physik. Wörterb. VI. 1. S. 185 wird bei der umständlichen Aufzählung aller Nichtleiter dasselbe nicht genannt und wird wohl unter der allgemeinen Bezeichnung der „Silico-Aluminate" mit inbegriffen sein.

wäre also ziemlich entschieden dargethan, dass die blosse Reibung der Luft an festen Körpern keine merkliche Electricität zu erregen im Stande sei. Jedenfalls ist aber gegenwärtige Art von Electricitäts-Erregung bemerkenswerth, weil der unten fein abgerundete Stahlstift der Axe nicht sowohl das Porcellan *reibt*, als er, auf einem Flecke rotirend, in dasselbe gewissermassen *bohrt*. Sodann sehen wir hier ein auffallendes, leicht darzustellendes Beispiel von ursprünglicher Erregung der Electricität an den Metallen, die, indem sie zugleich als Conductoren dienen, die an einem Punct erregte über ihre ganze Oberfläche verbreiten und längere Zeit hindurch fest halten.

III.

Ueber eine merkwürdige Naturbewegung am Abend des zweiten Novembers 1834.

Vom

Prof. Marx.

Bekanntlich ist vor Kurzem in Göttingen ein eigenes Gebäude errichtet worden, worin Beobachtungen und Untersuchungen über den Erdmagnetismus angestellt werden. Einen dem dortigen Apparate ganz ähnlichen habe ich hier in Braunschweig construirt und auf einem Saale des Collegii Carolini aufgestellt. Wenn gleich nun die Localität nicht die günstigste und mehrfachen Störungen von Innen und Aussen ausgesetzt ist, so hat doch die Erfahrung gezeigt, dass bei gehöriger Vorsicht auch mit dem hiesigen Apparate sich interessante und wichtige Beobachtungen anstellen lassen. Aus verschiedenen Gründen hatte Herr Hofrath Gauss beschlossen, am 1. und 2. dieses Monats von 8 bis 10 Uhr des Abends unausgesetzt den frei schwingenden Magnetstab zu beobachten, und ich ward von ihm eingeladen, hier gleichzeitig dasselbe zu thun.

Den ersten (am Sonnabend) zeigte sich nichts Ungewöhnliches. Die Magnetnadel machte ihre Bewegungen wie gewöhnlich und wich innerhalb zweier Stunden von ihrer anfänglichen mittlern Lage kaum mehr als um eine Minute ab.

Den zweiten hingegen (am Sonntag) zeigte sie sich gleich nach Beginn sehr unruhig, sie wich immer mehr von ihrer Hauptrichtung ab und bald nach neun Uhr bekam sie plötzlich, wie durch eine unsichtbare Hand, einen Stoss, der sie weit aus ihrer Lage schleuderte. Erst nach einer halben Stunde beruhigte sie sich wieder, um bald hernach wieder stark abzuweichen. Da um diese Zeit grade das Theater aus war, wo auch das Wagengerassel einige Minuten hindurch am Beobachten hinderte, so musste ich fürchten, diese Erschütterung habe auf jenes Phänomen einigen Einfluss gehabt. Ich schickte deshalb mein Beobachtungs-Register (zwischen je drei Minuten immer sechs Rotirungen) sofort nach Göttingen, begierig zu erfahren, ob sich etwas Aehnliches auch dort zugetragen. Wie überraschte mich nun die Nachricht, dass an beiden Tagen *Alles grade so wie hier sich verhalten* und die gewaltige Abweichung (sie beträgt hier zwei und zwanzig Minuten, fast die grösste, die bisher je ist beobachtet worden) auch die dortigen Beobachter in Verwunderung gesetzt habe. Die graphische Verzeichnung der dortigen wie der hiesigen Ablenkungen stimmen bis auf die kleinsten Modificationen überein. Dass diese Unruhen der Magnetnadel mit dem tiefen Barometerstand und den herrschenden Stürmen in Verbindung gestanden, lässt sich vermuthen. Aber erst wenn viele solcher Beobachtungen an verschiedenen Orten werden angestellt worden sein, wird die Folgezeit lehren, welcher Zusammenhang zwischen diesen grossen Aeusserungen des Erdlebens Statt finde, und wie weit es dem Menschen gelingen werde, auf Wahrnehmungen der einen, Vorhersagungen der andern zu gründen.

Braunschweig, den 12. November.

Nachschrift vom 25. November. Erst später erfuhr ich, dass hier um die genannte Zeit ein *Nordschein*, doch wegen des nebligen Wetters nur unvollkommen, gesehen worden sei. Auffallender muss er anderwärts gewesen sein, denn im Hamburger unparth. Correspondenten vom 22. November heisst es von Kiel aus: „Am 3. dieses, Abends 7½ bis 8 Uhr ist auch in Rendsburg ein *sehr schön leuchtend Nordlicht* gesehen worden."

IV.

Ueber die optischen Eigenschaften des Kreosots.

Vom

Prof. Marx, in Braunschweig. *)

Das starke Irisiren des Kreosots muss Jedem, der es in gläsernen Gefässen eingeschlossen erblickt, auffallen, und ist auch von seinem Entdecker gehörig berücksichtigt worden **). Eine genauere Untersuchung, die ich mit demselben im verwichenen Sommer vornahm, ergab jedoch das unerwartete Resultat, dass die Lichtbrechung dieses Stoffes sehr gering, seine Farbenzerstreuung dagegen sehr gross sei. Eingeschlossen in einem hohlen Glas-Prisma (nach der Einrichtung von Biot, *Traité de Phys.* III. 220. Fig. 39) zeigte das Kreosot

ein Brechungs-Verhältniss $n' = 1{,}5343$
mit einem Crownglas-Prisma (dessen Brechungs-Verhältniss $n = 1{,}5190$) combinirt
ein Zerstreuungs-Verhältniss $Z = 0{,}5479$ (oder $Z' = Z.\frac{n-1}{n'-1} = 0{,}53225$).

Diese bisher an keinem, weder festen noch flüssigen Stoffe beobachteten Eigenschaften sind für die praktische Optik von grosser Wichtigkeit. Denn die Vervollkommnung der Fernröhre hängt, abseiten des Materials, hauptsächlich davon ab, dass man Crown-Glas von grösserem Brechungs-Vermögen und geringerer Farbenzerstreuung, und dann Flint-Glas von

*) Aus der zweiten sehr vermehrten Auflage von Reichenbachs Schrift: *Das Kreosot* u. s. w. (Halle, bei Anton, 1834. 8.) die binnen wenigen Tagen versandt wird.

**) *Reichenbach* in Schweigger-Seidels neuem Jahrb. 1832. B. VI. H. 5 u. 6. S. 308 (oder: *Das Kreosot* u. s. w. 2. Aufl. 1834. S. 14.): „Es ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit. Es *bricht das Licht* ungewöhnlich stark und sein *Lichtzerstreuungs-Vermögen ist so gross*, dass es hierin das Kohlensulphurid übertrifft.“ *Ebend.* 1833. B. VII. H. 1. S. 23 (oder a. a. O. S. 76.): „Ob die Optik von seinem so ungewöhnlich grossen Lichtzerstreuungs-Vermögen, verbunden mit einer nur ziemlich schwachen Flüchtigkeit bei gewöhnlicher Lufttemperatur, wird Vortheil ziehen, steht in den Händen guter Künstler.“ Herr Dr. Reichenbach erzählte mir in Stuttgart, dass er Physiker und Mechaniker in Wien vergeblich um Versuche wegen dieser optischen Verwendung angegangen habe.

geringerer Brechung und grösserer Farbenzerstreuung, als bisher, erlange. Ob letzteres je in festen Glas-Sorten (sei es nun, dass neben dem Blei auch das Zink und Wismuth versucht, oder sonst die Mischung abgeändert werde) darzustellen sei, steht fast zu bezweifeln; und mit Flüssigkeiten, die man bisher anwandte, hat man wohl eine stärkere Dispersion erreicht, aber die Refraction stieg in demselben Verhältniss. Der Gedanke lag daher ganz nahe, ein Objectiv zu versuchen, in welchem das Flintglas durch Kreosot ersetzt sei.

Die für eine Brennweite von 16 Zoll berechneten Halbmesser waren folgende:

Erste Fläche der Crown-Linse = 8″, 0255
Zweite Fläche - - - = 7″, 0512.

Die hinterste Fläche war plan, so dass also das Kreosot eine eben solche plan-concave Linse, vom Halbmesser — 7″, 0512 bildete.

Die Oeffnung betrug 15½ Linien. Die Gläser wurden in einer metallenen Einfassung, gegen einen vorspringenden Ring, so luftdicht wie möglich eingepasst und mit einer Auflösung von Hausenblase an den Rändern verstrichen. Durch ein Loch an der Seite des Metallrings, das mit einer kleinen Schraube verschlossen ward, wurde das Kreosot eingebracht. Die Wirkung dieses mit einem guten Ocular-Einsatz versehenen Fernrohrs übertraf alle Erwartung. Die Klarheit, Reinheit und Schärfe der Bilder, so wie die Farblosigkeit der Ränder liess kaum etwas zu wünschen übrig und man konnte leicht einsehen, dass dieses Instrument eine viel grössere Oeffnung und weit stärkere Vergrösserung (die angewandte war eine 21-fache, das Ocular terrestrisch, Sternbeobachtungen sind deshalb noch nicht damit angestellt worden) vertragen würde.

Dasselbe Fernrohr zeigte ich in der physikalisch-chemischen Section der zu Stuttgart versammelten Naturforscher und dann, auf Begehren, auch in der astronomisch-geographischen Section vor, deren Präsident, Herr Director Littrow, mehrere interessante und belehrende Bemerkungen dabei zur Sprache brachte. Viele der dortigen Herren Physiker und Astronomen haben sich von der hohen Wirksamkeit dieses Objectivs durch Versuche überzeugt. Obgleich dasselbe nur ein Probeobjectiv und die ganze Fassung, die eilig gearbeitet ward, nur proviso-

risch ist, so hat sich die eingeschlossene Flüssigkeit nun bald ein halbes Jahr, beim stärksten Wechsel der Temperaturen, doch unverändert erhalten und die kleine unter dem Rand befindliche, kaum bemerkbare Luftblase, welche wegen der Ausdehnung der Flüssigkeit in der Wärme nöthig ist, hat sich nur um ein Geringes vergrössert.

Auch eine achromatische *mikroskopische Linse*, auf ähnliche Art zusammengesetzt, hat sich als trefflich bewährt. Die grosse wasserhelle, farblose Klarheit des Kreosots, das weder an der Luft sich verändert, noch eingeschlossen etwas Festes abscheidet, das sehr wenig flüchtig ist und weder Glas noch Metall angreift, ist bei diesen Anwendungen von unschätzbarem Werthe. Seine optische Eigenschaft, das Licht stark zu zerstreuen und wenig abzulenken, scheint noch ausserdem den grossen Vortheil zu enthalten, dass es die farbigen Stralen *in demselben Verhältniss* bricht, als das Crownglas. Bekanntlich ist diess zwischen diesem und dem Flintglas nicht der Fall und aus dieser Disproportionalität der beiden Farbespectra entsteht das sogenannte secundäre Spectrum, welches in allen bisherigen achromatischen Fernröhren nicht zu beseitigen war und hauptsächlich ihrer Vervollkommnung im Wege steht. Die Ermittelung dieses bedeutenden Moments kann jedoch nur durch höchst genaue Messung der einzelnen Ablenkungen der verschiedenen Farbstralen, vermittelst der dunkeln Linien des Sonnenspectrums geschehen. Dieses hoffe ich mit Nächstem mit Hülfe eines ausgezeichneten Fraunhofer'schen Mess-Apparats ausführen zu können. *)

*) Zu den ersten Versuchen benutzte ich das Kreosot, das sich in hiesigen Officinen (von Blansko selbst bezogen) vorfindet. Sein Brechungs-Index war etwas kleiner: n = 1,5292. Das zu dem Objectiv verwandte, von welchem die oben angegebenen numerischen Angaben (die von denen des letzteren indessen wenig abweichen) gelten, hatte ich von Joh. Ed. Simon in Berlin kommen lassen, der seine Methode, als besonders reines Kreosot liefernd, in Poggend. Ann. d. Ph. 1834. No. 8, S. 119. (vgl. *Das Kreosot* 2. Aufl. S. 298.) beschreibt. Nach einer mündlichen Aeusserung des Herrn Dr. Reichenbach wäre dasselbe doch nicht ganz rein und wahrscheinlich ammoniakhaltend.

Analytische, besonders mineralogische Chemie.

I.

Chemische Untersuchung verschiedener roher Kalksteine und Dolomite Rheinbaierns und Badens,

auf Veranlassung der königl. baierschen Festungsbau-Direction zu Germersheim ausgeführt

von

Dr. J. E. Herberger,
Apotheker zu Rheinzabern.

Im Laufe dieses Frühjahrs erhielt ich von der königl. bayerschen Festungsbau-Direction zu Germersheim den Auftrag, sechszehn verschiedene Sorten von rohen Kalksteinen, behufs ihrer etwaigen Tauglichkeit zu hydraulischen Zwecken, einer genauen chemischen Prüfung zu unterwerfen.

Die meisten dieser Kalksteine stammten aus dem südöstlichen Theile unsers Kreises, dessen Gebirgszüge als eine Fortsetzung der Vogesen betrachtet werden können, her. Die selten zu Tage kommende Grundmasse dieses Gebirgsstriches, so weit er zur Krone Baiern gehört, zeigt sich als Granit mit seinen gewöhnlichen Bestandtheilen: Feldspath, Glimmer, Quarz nebst Hornblende. Als vorherrschende Form beobachtet man überall die schieferige, und in der That sieht man den eigentlichen Granit bald eine dunklere Farbe gewinnen, und, bei vermindertem Feldspath- und Quarzgehalte, in Gneus übergehen. Ihm schliesst sich, gegen Nordwest ziehend, basaltartige Grauwacke mit Quarzkörnern, dann Trapp und verwittertes Trapp- oder Mandelgestein mit vielen leeren, oder durch Kalk ergänz-

ten, Blasenräumen, bald in felsiger Form, bald als Gerölle, an. Die übrige Auflagerung dieses Gebirgszuges ist Flötzmasse, meist aus (rothem und buntem) Sandsteine bestehend, häufig aber durch bedeutende Kalklager unterbrochen oder überschüttet. Die obern Schichten, zumal in den Thalgründen, bestehen mitunter aus Lehm, Letten, Kies, Sand u. s. w. Bekannt sind die geognostischen Verhältnisse unsers Landes im sogenannten Westriche, und weiter gegen Norden, worüber mir nichts zu erwähnen bleibt, da keine der untersuchten Kalksorten diesem Theile des Rheinkreises entnommen waren. Die erwähnten Kalklager sind grösstentheils aus bald fetterem, bald magerem rohem Süsswasser-Kalke gebildet; ob auch Kreidelager sich finden, vermag ich nicht mit Bestimmtheit anzugeben. —

Es ist leicht einzusehen, wie wichtig diese mannigfaltigen Kalklager der königl. Direction erscheinen mussten, deren Obliegenheit der in rascher Ausführung begriffene Festungsbau der nahe gelegenen Stadt Germersheim ausmacht, besonders, wenn sich ihre Tauglichkeit zu hydraulischem Mörtel ergeben sollte, weil — des vorbeifliessenden Rheinstroms wegen — hydraulische Arbeiten hier in grosser Menge in Stand zu setzen sind. Es war ferner von einigem Interesse, zu sehen, ob nicht von den äusseren Verhältnissen der verschiedenen Kalksorten, mit *einiger* Wahrscheinlichkeit wenigstens, auf deren chemische Mischung geschlossen werden könne.

Es dürfte dem Zwecke dieses Journals angemessen sein, wenn ich mir erlaube, nachstehend meine hierüber gemachten Beobachtungen und Versuche demselben einzuverleiben. Ich werde hier

A. die technische Sortirung, den *äussern* Verhältnissen nach, voranschicken, und dann

B. die chemischen Versuche und Ergebnisse

in bündiger Kürze folgen lassen.

Zu A. Technische Sortirung, den äussern Verhältnissen nach.*)

Lauf. Nr.	Stammort.	Ansehen.	Härte.	Bemerkungen.
		I. *Weisse* Gesteine.		
		a) Kalke.		
4.	Appenhofen.	Weiss, mit vielen vegetabilisch verzweigten Adern von schwärzlicher Farbe, u. ockerfarbigen, hirsegrossen Einsprengungen. Bruch: hart, in's Erdige.	Wird vom Fingernagel *nicht* geritzt.	Zieml. *Thongeruch.* Der *Zunge* mässig *anhaftend.*
8.	Gottramstein.	Weiss, spurweise in's Gelbgrauliche. Körniger Bruch, von schwarzgrauen Adern selten durchzogen.	Wird wenig vom Fingernagel geritzt	Geringer *Thongeruch*; mässiges *Anhaften an der Zunge.*
9.	Ilbersheim.	Weiss, von hartem, etwas erdigem Bruche, mit schwärzl. grauen Adern, und Kalkspath-Ueberzug.	Wie 8.	Wie 4.
10.	Büchelberg im Bienenwalde.	Erdig-tuffig, mit Ocker durchdrungen, mit Einmengungen von Kalkspath-Adern und Körnern, auch mit ockerfarb. Kalkspathdrusen &c.	Wird *stark* geritzt.	*Riecht* ziemlich *thonig*, ohne der *Zunge* stark *anzuhaften.*
11.	Kalstadt.	Sehr ungleiches und grobes Gemenge aus theils muschlichem, theils körnigem dichtem Kalke, mit vielen und schönen Kalkspath-Drusen, vielen ockergelben, auch schwärzlichen, Adern und Punkten.	Wird *nicht* vom Fingernagel geritzt	Wenig *Thongeruch*; mässiges *Anhaften an der Zunge.*
15.	Unbekannt.	Die *obere Schichte* ist eben, erdig - - - - - - - - -	stark ritzbar.	*Riecht* ziemlich *thonig*, u. *haftet* d. *Zunge stark* an.

*) Die Bestimmung der specifischen Gewichte schien mir ungenau, weil die fraglichen Gesteine durchaus keine homogenen Massen darstellen. Aus gleichem Grunde hielt ich sie auch für überflüssig. — H.

Lauf. Nr.	Stammort.	Ansehen.	Härte.	Bemerkungen.
		Die *untere Schichte* mit feinkörnigem, glänzendem Bruche führt seitwärts viele Kalkspath-Krystalle - - - -	Wird kaum geritzt.	Wie 10.
		β) Dolomit.		
16.	Bergzabern. (Hrn. Pistor gehörig.)	Weiss, von zum Theil linienDicken Kalkspathadern durchzogen. Bruch: dicht, körnigfaserig, doch etwas in's Erdige übergehend.	Ziemlich stark ritzbar.	Mässig starker *Thongeruch* bei sehr starkem *Anhaften an der Zunge.*
		II. Graue Gesteine.		
1.	Dörrenbach.	Dunkelgrauer, kleinmuschliger, fast grobkörniger Bruch, mit häufigen ockergelben Einsprengungen und Adern.	Wie 11.	Sehr geringer *Thongeruch* bei schwachem *Haften an der Zunge.*
2.	Hottenbühl.	Grau, mit körnig-krystallin. Bruche, einem grossen Theile nach aus unreinem, in's Körnige übergehendem krystallisirtem Kalkspathe bestehend.	Wird wenig geritzt	Wie 11.
3.	Hottenbühl.	Grau, von zum Theil glattem, zum Theil faserigem Bruche mit Kalkspath-Drusen	Wie 11.	Besonders auf der faserigen Bruchfläche sehr starker *Thongeruch*; wenig *an der Zunge haftend.*
5.	Bergzabern (vom Steinbühl.)	Grau, von grobmuschligem Bruche, mit vielen glänzenden Einsprengungen von Kalkspath und zum Theil aderig fortlaufendem ockergelbem Gesteine.	Wie 2.	Wie 15.

Lauf. Nr.	Stammort.	Ansehen.	Härte.	Bemerkungen.
6.	Christophsbruch bei Fleissweiler.	Grau, von körnigem, glänzendem Bruche mit vielen gelben Adern und krystallin. Kalkspathschichten.	Wie 11.	Wenig *Thongeruch*; *haftet* der *Zunge* nicht stark *an*.
7.	Christophsbruch bei Eilenberg.	Wie 3., ohne faserige Structur des Bruchs; hie und da Spuren von Malachit.	Wie 11.	Wie 6.
12.	Bruchsal (im Grossherzogth. Baden. (Mauerstein.)	Dunkelgrau, von kleinmuschl. Bruche mit wenigen eingesprengten Kalkspathadern und zum Theil gelben Aederchen.	Wie 11.	Wie 6.
13.	Bruchsal (Kalkbrennen).	Mässig dunkelgrau, von völlig glattem Bruche, mit ockergelben, linsengrossen Einsprengungen.	Wie 2.	Wie 6.
		III. Rothes Gestein.		
14.	Ittersbach.	Roth, von fast sandigem Bruche, mit glänzenden Glimmerpünktchen und vielen schwärzlichen Flecken. Hie und da Spuren von Kupfer-Lasur.	Wenig ritzbar.	Fast ohne *Thongeruch*; der *Zunge* kaum merklich *anhaftend*.

Zu B. Chemische Versuche und Ergebnisse.

B. a. Vorläufige Versuche.

Die Löthrohr-Versuche fanden bei sämmtlichen Sorten auf folgende Weise Statt:

Sie wurden 1) auf Kohle und 2) auf Platindrath

a) ohne Zusatz,
b) mittels doppelt-kohlensauren Natrons,
c) - Borax,
d) - Phosphorsalzes,

und auf blossem Platindrath mit salpetersaurem Kobaltoxyde angestellt. Die Erscheinungen waren bei allen, ausser unbedeutenden, durchaus nicht entscheidenden Modificationen, die-

selben. Meine Versuche richteten sich, da bekanntlich die Magnesia bei vorwaltendem Kalke nicht wohl durch's Löthrohr erkannt zu werden vermag, zunächst auf die wichtigeren Ingredientien des hydraulischen Mörtels, und nächstdem hoffte ich auch, vielleicht die Frage über das Zugegensein vor dem Löthrohre gut charakterisirter Stoffe, als: der Strontianerde, verschiedener Metalloxyde &c. beantworten zu können.

Das Zugegensein von Kieselsäure und Eisenoxyd wurde überall erkannt. Thonerde war, auch durch salpetersaures Kobaltoxyd, aus einleuchtenden Gründen nicht mit aller Bestimmtheit erforschbar, und andere Metalloid- und Metalloxyde, die nur in untergeordneter Menge zugegen sein konnten, gaben sich gleichfalls nicht zu erkennen, weil, wie auch Berzelius anführt, der überwiegende Kalkgehalt andere Reactionen verwischt. Im Allgemeinen zeigten die sämmtlichen Kalksorten — mit geringen Modificationen — folgendes Verhalten:

10 und 15 (weiche Schichte) braussten *sehr stark;* 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 15 (untere Schichte) braussten *stark;* 11, 12, 13 *mässig stark;* 14, 16 (Dolomite) *wenig.*

Für sich. Auf Kohle und Drath. Brennen sich mehr oder weniger weiss, leuchten bald stärker, bald schwächer *), schmelzen nicht, sondern backen höchstens nur etwas zusammen, und zerfallen, nachdem sie gebrannt sind, bei Wasser-Befeuchtung in Kalkhydrat, mit grösserer oder geringerer Schnelligkeit.

Ziemlich gleich weiss brannten sich: 3, 7, 12, 13, 5, 1, 8, 4, 9, 2, 6, 11.

Weniger weiss, bald röthlich oder graulich, brannten sich: 10, 14, 15, 16.

Vorzüglich leicht brannte sich kaustisch: 16. Auch die auf 2 befindlichen Kalkspath-Krystalle brannten sich leicht, und zerfielen *schnell* beim Löschen mit Wasser, so wie auch 15, 16, 2 in dichter Masse, 10 und 11.

(Bei pyrochem. Versuchen in grösserm Maassstabe, wurde ein ähnliches, jedoch weniger deutlich ausgesprochenes, Verhalten beobachtet.)

*) Die sich weisser brennenden leuchten in der Regel auch stärker. H.

Mit doppelt kohlensaurem Natron. Meistens, unter Brausen, unvollkommene Schmelzung, so dass die Kalk-Parcellen in der klar fliessenden Sode zum Theil noch schwammen. Die erkalteten Gläser wurden stets milchig.

Mit Borax schmolzen sie alle leicht zusammen zu einem, auch nach dem Erkalten klaren, anfangs graulichen, dann mehr oder weniger gelblich erkaltenden, Glase.

Mit Phosphorsalz schmolzen alle leicht zu klaren, halb erkaltet gelblichen, nach völligem Erkalten aber farblosen, Gläsern.

Zusatz von Soda zum Borax brachte stets emailweisse Farbe hervor. — Nur ein Paar Sorten, besonders 1, lieferten nach dem Erkalten ein etwas emailtrübes Glas.

B. b. Chemische Scheidung.

1'. Bestimmung des Wasser-Gehaltes.

Von sämmtlichen 16 Kalksorten wurden im Platintiegel über der Weingeistlampe je 60 Grane *) im feinst geschlämmten, lufttrocknen Zustande so lange bis zur dunkeln Rothglühhitze erwärmt, bis sie nichts mehr an Gewicht verloren. Um hierin ganz sicher zu gehen, wurde jede geglühte Probe augenblicklich bedeckt, und unter dem Exsiccator, neben conc. Schwefelsäure, stehen gelassen, dann auf's Schleunigste gewogen.

Ich will hier zugleich die Farben der einzelnen geschlämmten Kalk-Pulver vor und nach dem Glühen, neben dem gefundenen Feuchtigkeits-Gehalte, verzeichnen, weil zuweilen in technischer Beziehung darauf Rücksicht genommen werden könnte.

*) Da die Kalksteine durchaus keine homogenen Massen darstellen, so wurde immer ein grosses Stück gepülvert und geschlämmt, und dann in kleinern Partieen zur Analyse verwendet. Es leuchtet übrigens ein, dass die erhaltenen quantitativen Resultate, so scharf sie auch bestimmt sind, eben dieser Heterogeneität der rohen Steinmassen halber, nur als annähernde betrachtet werden können. H.

Lauf. Nr.	Farbe vor dem Erhitzen.	Farbe nach dem Erhitzen.	Gewichts-Verlust.
			Gr.
1.	Weisslich	Etwas in's Aschgraue . .	0,5000
2.	–	Spurw. in's Grauliche . .	0,5000
3.	–	Unverändert	0,5937
4.	– spurw. in's Gelbl.	Spurw. in's Grauliche . .	0,5000
5.	– – – –	Bräunlich-graulich . . .	0,3750
6.	– – – –	– – – . .	0,1562
7.	Fast weiss	Weisslich	0,4062
8.	Weisslich, in's Gelbliche .	Spurw. in's Gelbl.-Graul.	0,4375
9.	– – – .	– – – –	0,4375
10.	Gelblich	Röthlich	0,5625
11.	Wie 8	Gelblich, in's Röthliche .	0,3125
12.	Gelblich-graulich . . .	Röthlich-graulich . . .	0,4370
13.	Weisslich-graulich . . .	Hellgrau	0,4063
14.	Weisslich, in's Bräunlich-Röthliche	Aschgraulich, in's Röthliche	0,4666
15.	Wie 10	Röthlich-weiss	0,5000
16.	Wie 8	Weiss, in's Gelbl.-Röthl.	0,3120 *)

2'. Scheidung des Thongehaltes von der Erdmasse.

Man kann die rohen Kalksteine als von Thon durchdrungene Kalkmasse betrachten. Zu technischem Behufe wird also die Analyse in die der *Thonmasse*, und in jene des *Kalkgesteins* zerfallen müssen. — Die Scheidung beider Theile lässt sich hinreichend genau durch Behandlung der feinst geschlämmten Pulver der rohen Kalksteine mit verdünnter Salpeter- (oder Salz-) Säure bewerkstelligen, und dieser Verfahrungsweise wurden die sämmtlichen Rückstände von 1' unterworfen.

Bei so vielen Sorten wird auch hier wieder eine tabellarische Uebersicht die verschiedenen Beobachtungen und Versuche am anschaulichsten darlegen. Um der Kürze willen füge ich in nachstehender Tabelle zugleich, ausser den äussern Merkmalen, den erhaltenen Lösungen die physischen Kennzeichen der gebliebenen Thon-Rückstände und deren *Gewichte* bei.

*) Diese *Bruch*zahlen ergaben sich bei der Umrechnung der Gewichte in Decimalzahlen. H.

Lauf. Nr.	Erscheinungen während der Einwirkung der Säure.	Farbe der Lösungen.	Rückstände.	Gew. der Rückst.
1.	Starkes Aufbrausen. Bildung von graul. Schaume . . .	Fast wasserhell .	Schmuz. braun	2,8438
2.	Noch stärkeres Brausen. Röthlicher Schaum	- -	- -	1,8750
3.	dto. Weisser Schaum . . .	- -	Schmuz. ockerbraun . . .	2,1250
4.	dto. Gelbl. Schaum. Etwas *Steinöl-Geruch* . .	Gelblich .	Licht bräunlichgrau . . .	7,7000
5.	Ziemlich starkes Brausen. Röthlicher Schaum . . .	Heller als 4	Ockerbraun .	2,3906
6.	Rasche Lösung. Röthlicher Schaum	Wie 1 .	— in's Röthl.	1,6562
7.	dto. Bräunlicher Schaum . .	Wie 4 .	Bräunlich, in's Aschgraue .	3,1250
8.	Starkes Brausen. Weissl. Schaum. *Steinöl-Geruch*	Wie 1 .	Wie 3 . . .	2,0625
9.	Rasche Lösung. Weiss-graul. Schaum. Steinöl-Geruch .	Wie 4 .	Dunkelgraubr. .	1,0630
10.	Sehr rasche Lösung unter heftigem Brausen. Röthlichbrauner Schaum	Wie 4 .	Wie 5, in's Rothbraune . .	1,5625
11.	Mässig starkes Brausen. Gelblich-röthl. Schaum . . .	Wie 4 .	Wie 10 . . .	2,6940
12.	dto. Roth-bräunl. Schaum .	Wie 1 .	Wie 5 . . .	4,5000
13.	dto. Weiss-graul. Schaum .	Wie 1 .	Wie 1 . . .	3,4319
14.	Lange anhaltendes, nicht starkes, Brausen; fast keine Schaumbildung	Blassgelb .	Wie 5 . . .	9,5312
15.	Starkes Brausen. Röthlichbrauner Schaum	Wie 4 .	Wie 10 . . .	2,3750
16.	Etwas langsame Einwirkung. Wenig gelbl.-röthl. Schaum	Wie 4 .	Wie 10 . . .	4,5000

3'. Untersuchung der salpetersauren Lösungen.

Die sauren Lösungen wurden insgesammt durch Schwefelwasserstoffgas auf — dadurch fällbaren — Metall-Gehalt geprüft. Nur bei 14 ward etwas Schwefelkupfer angezeigt.

Von allen wurde die überschüssige Hydrothionsäure durch Erwärmen verjagt, und hierauf Aetzammon bis zur Neutralisation hinzugesetzt.

Die neutralen Flüssigkeiten wurden mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium gefällt; die erhaltenen Präcipitate wurden gewaschen, mit Königswasser, worin sie sich völlig lösten, digerirt, und die stark verdünnten Lösungen hernach, jedoch vergeblich, mit verdünnter Schwefelsäure auf Baryt- und Strontianerde, und mit salpetersaurem Baryt auf Schwefelsäure und Phosphorsäure geprüft.

Nun wurden die Lösungen mit Ammon übersättigt, wodurch Niederschläge von sehr verschiedenen Farben-Nüancen, vom Weissen in's stark Ockergelbe übergehend, entstanden. Diese Präcipitate wurden mit Aetzkalilauge gekocht, welches Thonerde daraus aufnahm, die nachher aus den neuen Lösungen mittels Chlorammoniums gefällt ward. Die Rückstände verhielten sich als reines Eisenoxyd, *ohne Magnesia-Gehalt. Diess* bewies zugleich die Abwesenheit der Phosphorsäure, weil in diesen Niederschlägen sonst mindestens die phosphorsaure Magnesia hätte enthalten sein müssen. —

In den, von den Eisen- und Thonerde-haltigen Niederschlägen abfiltrirten, Flüssigkeiten wurde nun noch, obwohl sie wasserblar waren, nach Metall-, und namentlich nach Mangan-Gehalt geforscht. In der That entstanden in 1, 6, 14 durch Aetzkali Trübungen, die an der Luft in's Bräunliche gingen, und vor dem Löthrohre sich als Mangan erwiesen.

Ich komme nun zur Untersuchung jener Flüssigkeiten, welche von den durch wass. schwefl. Schwefelammonium erzeugten Niederschlägen abfiltrirt worden waren. Behufs der Zersetzung von überschüssig zugesetztem Schwefelammonium ward etwas Hydrochlorsäure hinzugefügt, der abgeschiedene Schwefel durch Filtration gesondert, und ein Theil der Flüssigkeiten abgedampft, mit Alkohol behandelt, und, wiewohl erfolglos, auf Strontianerde geprüft. Die übrigen Flüssigkeiten wurden mit Ammoniak fast neutralisirt. Kieselfluorwasserstoffsäure gab in den noch etwas sauren Flüssigkeiten keinen Barytgehalt zu erkennen.

Die Flüssigkeiten konnten daher nur mehr Kalkerde, Magnesia und Alkalien enthalten. Sie wurden, zur gänzlichen Sicherheit, im neutralen Zustande mit Chlorammonium versetzt,

die Kalkerde durch oxalsaures Ammon, die Magnesia hernach durch kohlensaures Ammon gefällt, und die davon abfiltrirten Flüssigkeiten durch Chlorplatin, Indigbittersäure und Weinsäure auf Kali — aber wieder ohne Erfolg — geprüft. Diese letztern Reactionen wären überflüssig gewesen, hätte ich mich frühe genug davon überzeugt, dass die in Untersuchung begriffenen Flüssigkeiten auf Platinblech völlig verdampfbar sich zeigten.

4'. Untersuchung der Thon-Rückstände.

Sie erwiesen sich sämmtlich durch conc. Hydrochlorsäure nur unvollkommen zersetzbar; daher wurden sie mit ihrem 5—6fachen Gewichte salpetersauren Baryts auf's Innigste gemengt, und — in Porcellantiegeln — ¼ St. hindurch in starker Glühhitze erhalten (wobei die an Kieselsäure reichern leichter, als die übrigen, schmolzen), dann gepülvert, und längere Zeit hindurch mit conc. Hydrochlorsäure in Berührung gelassen, alsdann wieder getrocknet, zerrieben, und mit verdünnter Hydrochlorsäure ausgezogen. Die Kieselsäure blieb im Rückstande in gelatinös-aufgequollener Form. Sie wurde bestens gewaschen, getrocknet und geglüht.

Aus den abfiltrirten Flüssigkeiten wurde die Baryterde durch vorsichtig zugesetzte Schwefelsäure gefällt, und die übrigbleibenden Lösungen wurden auf Eisenoxydul, Mangan-, Thon- und Kalkerde, auf Magnesia und Alkalien, auf ähnliche Weise, wie unter 3' erwähnt wurde, geprüft.

7 und 14 zeigten Spuren von Kupfer, das also durch Schwefelwasserstoffgas von vorne herein abgeschieden werden konnte. Dieser Kupfergehalt ist aber natürlicherweise dem Kalksteine nicht als solchem anzurechnen. — Das Uebrige werden die folgenden Tabellen darthun.

5'. Die *quantitative Untersuchung*

der Kalk- und Thonmassen konnte jetzt, nach den vorangeschickten Erfahrungen, um vieles vereinfacht werden, und ich habe sie, der Hauptsache nach, so ausgeführt, wie ich bei meiner Analyse von Münchener Mergel-Arten (Erdm. Journ. für techn. und ökon. Chemie, Bd. 7) verfahren bin. Ich schliesse die erhaltenen Resultate daher füglich in nachstehende Uebersicht mit ein.

Quantitative Zusammensetzung von je

In Salpetersäure löslicher Antheil (Kalkmasse).

Nummer.	Kohlensaurer Kalk.	Kohlensaurer Magnesia.	Thonerde.	Kohlensaur. Eisenoxydul.	Kohlensaur. Manganoxydul.	Kupferoxyd.	Verlust und org. Subst.	*Summe.*
1.	53,4277	2,6875	0,4630	0,0630	Spuren	—	0,0150	56,6562
2.	57,5650	Spuren	—	Spuren	—	—	0,0600	57,6250
3.	57,2513	Sp.	—	Sp.	—	—	0,0100	57,2813
4.	51,5400	Sp.	—	Sp.	—	—	0,1300 (org. S.)	51,6700
5.	56,8254	0,8825	0,1250	0,0625	—	—	0,0400	57,2344
6.	52,2826	5,5950	0,1250	0,1250	Spuren	—	0,0150	58,1426
7.	56,4488	Sp.	Sp.	Sp.	—	—	0,0200	56,4688
8.	56,7575	0,5100	Sp.	Sp.	—	—	0,1255 (org. S.)	57,5000
9.	58,3685	Sp.	—	—	—	—	0,1310 (org. S.)	58,4995
10.	56,4660	1,2150	0,1100	0,0600	—	—	0,0210	57,8750
11.	56,9935	Sp.	—	Sp.	—	—	—	56,9935
12.	47,5730	6,6660	0,3750	0,4290	Sp.	—	0,0200	55,0630
13.	53,6518	2,2500	0,1250	0,1250	—	—	0,0300	56,1618
14.	26,2522	23,5200	—	0,2300	Sp.	Spuren	—	50,0020
15.	52,1250	5,0000	—	Sp.	—	—	—	57,1250
16.	29,4380	25,7000	—	Sp.	—	—	0,0200	55,1850

Auf 100

Lauf. Nummern:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
In *Salpetersäure lösl. Antheil* . .	95,2355	96,7751	97,4417	86,7334	95,9564	97,1366	94,7583
Thonmasse . . .	4,7645	3,2249	2,5583	3,2666	4,0436	2,8634	5,2417
	100	100	100	100	100	100	100

60 Gr. der einzelnen Kalksteine.

Thonartiger Rückstand.

Kalk, Magnesia.	Kali.	Thonerde.	Kieselsäure.	Eisenoxyd.	Manganoxyd.	Kupferoxyd.	Verlust.	*Summe.*	Bemerkungen. (Farbe der Rückst. nach Entf. d. SiO_3.)
—	—	1,0000	1,5000	0,3400	Sp.	—	0,0038	2,8438	braungelb.
—	—	0,3600	1,4000	0,1150	—	—	—	1,8750	— in's Aschgraue.
—	—	0,5800	1,5119	0,0341	—	—	—	2,1250	weisslichgr.
Ka. 0,5000 Mg. 0,3500	—	2,1000	4,0500	0,5330	0,0300	—	0,0170	7,7000	bräunlichgr.
—	—	0,8500	1,2406	0,3000	—	—	—	2,3906	rothbraun.
—	0,1000	0,5000	1,0100	0,0462	—	—	—	1,6562	wie 3.
—	—	0,7200	2,2044	0,2020	Sp.	Sp.	3,0006	3,1250	wie 3.
—	—	0,7000	1,1200	0,2425	Sp.	—	—	2,0625	wie 1.
—	—	0,4050	0,6300	Sp,	—	—	0,0280	1,0630	wie 3.
—	—	0,4401	1,0000	0,1200	—	—	0,0021	1,5625	schwarzbr.
—	—	0,0960	1,1490	0,1080	—	—	—	2,6940	braunweisslich.
Ka. 0,6500 Mg. 0,4590	—	1,1308	2,2000	0,0602	—	—	—	4,5000	-
Ka. 0,3905 Mg. 0,2128	—	0,8054	1,9100	0,1032	Sp.	—	0,0120	3,4319	-
Ka. 0,1075 Mg. 0,6400	0,1100	2,3000	3,9895	1,2357	0,0350	Sp.	0,0355	9,5312	-
—	—	0,9990	1,2640	0,1120	Sp.	—	—	2,3750	dunkelbraunroth.
Ka. 0,3100 Mg. 0,2000	—	0,2190	2,4080	0,3500	0,0200	—	0,0110	4,5000	-

berechnet:

8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.
96,1750	98,0102	97,3559	95,5100	92,4668	94,2635	84,1148	96,0416	92,4668
3,8250	1,9898	2,6441	4,4900	7,5332	5,7365	5,8852	3,9584	7,5332
100	100	100	100	100	100	100	100	100.

An die vorangeschickten Erörterungen reihen sich folgende allgemeine

Betrachtungen.

1. Die meisten der untersuchten Kalksteine sind sogenannte fette, oder mindestens nicht magere, Süsswasser-Kalke, und zwar alle bis auf 4. Uebergänge machen: 7, 12, 13.
2. 14 und 16 sind Dolomite. Ersterer zeichnet sich durch einen nahe an 19 p. C. grenzenden Thongehalt aus, worin übrigens nahe an 1 p. C. Eisenoxyd enthalten ist, welches — in dieser Verbindungsweise — den bei der Bildung von hydraulischem Mörtel vor sich gehenden Act mindestens nicht zu begünstigen vermag, wogegen der Magnesia-Gehalt sehr erwünscht zu Statten kommt. 16 ist ein reinerer Dolomit, der schon mehr Kalk-Zuschlag bedürfen wird, um zu hydraul. Mörtel umgeschaffen zu werden. — (Mörtel-Versuche mit 14 sind mir befriedigend ausgefallen.)
3. Was das Verhältniss der allgemeinen Charactere, zumal des *Thongeruches*, zu dem chemischen Bestande der Kalksteine selbst anbelangt, so lässt sich hierüber nichts Durchgreifendes feststellen. Dichtigkeit des Gefüges, und verschiedener Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit üben darauf mannigfaltigen Einfluss aus.
4. Die obigen Analysen geben — ich wiederhole es — nur ein *annäherndes* Bild von der wahren Zusammensetzung der untersuchten Massen. Für's Erste ist ihnen der Thongehalt nur eingemengt; er ist gleichsam ihr Mörtel; zudem gehört die Mituntersuchung der übrigen eingesprengten Gesteine auch mit in denselben Kreis dieser technischen Prüfungen, um so mehr, als weder ihre Natur, noch die Zahl ihrer Einsprengungen in grössern Massen der nämlichen Kalksteinart ganz gleichförmig ist. — Aus diesen mannigfachen Gründen würde es auch ein unnützes Geschäft sein, chemische Formeln aus den gegebenen analytischen Resultaten zu abstrahiren.
5. Besondere technische Berücksichtigung dürfte die basaltische Grauwacke, die in unserm Lande als ausgedehnte Gebirgsart auftritt, verdienen.

II.

Beschreibung des Junckerits oder prismatischen kohlensauren Eisens, einer neuen Mineralspecies,

von

DUFRÉNOY,
Ingénieur des Mines.

(Annal. de chim. et de phys. LVI. 198.)

Das kohlensaure Eisen krystallisirt in Rhomboedern, deren Winkel 107° beträgt. Die verschiedenen secundären Krystalle dieses Körpers lassen sich leicht von dieser Grundform ableiten; ferner weiss man, dass das Spatheisen, eine blättrige Abänderung des kohlensauren Eisens, immer eine dreifache Spaltbarkeit zeigt, welche dem Rhomboeder von 107° entspricht. Dieser Körper hat dieselbe Krystallform, wie der kohlensaure Kalk, und es findet nur ein geringer Unterschied zwischen den Winkeln dieser beiden Carbonate Statt, die lange Zeit, selbst von dem Gründer der krystallographischen Mineralogie, verwechselt worden waren. Der Körper, den ich beschreiben will, bestehet aus denselben Elementen, als das kohlensaure Eisen, aber seine Grundform ist ein gerades rhombisches Prisma, dessen Winkel 108° 26′ beträgt. Diese Krystalle zeigen also eine Anomalie in Beziehung auf die gewöhnliche Krystallform des kohlensauren Eisens; andererseits nähern sie sich merkwürdigerweise der Form des Arragonits, die ebenfalls ein gerades rhombisches Prisma ist. Man kann also die Krystalle des Junckerits als einen Eisenarragonit betrachten, und in dieser Hinsicht zeigt dieser Körper ein grosses mineralogisches Interesse, da er uns ein neues Beispiel von Dimorphismus giebt, und uns in Stand setzt, einige Hypothesen über die Gesetze, welche diese merkwürdige Eigenschaft der Körper regieren, zu wagen.

Die Krystalle des Junckerits sind quadratische Octaeder, deren Flächen, nach Art der Diamantkrystalle, gekrümmt, und einander beinahe gleich sind. Die Oberfläche der Krystalle ist matt, und dieses Umstandes halber, so wie wegen der Convexität der Flächen, kann man die Winkel dieses Körpers nicht messen. Der Junckerit besitzt aber drei Blätterdurchgänge,

wodurch seine Grundform blosgelegt wird. Diese Spaltungsflächen sind spiegelnd und leicht zu messen; zwei sind den Diagonalebenen des Octaeders, als welches sich der Junckerit vorfindet, parallel, und bilden unter sich einen Winkel von 108° 26′; die dritte steht senkrecht auf der Axe dieses Octaeders; sie führen also zu einem geraden rhombischen Prisma von einem Winkel von 108° 26′.

Die Spaltung in verticaler Richtung geschieht sehr leicht, und ich habe sie bei allen Junckeritkrystallen beobachtet; die dritte Spaltungsfläche hingegen erhielt ich nur sehr selten. Dieser Unterschied rührt vielleicht von der Kleinheit der Krystalle her, welche höchstens 2 Millimeter lang sind.

Der Junckerit besitzt eine gelblich graue Farbe, ziemlich analog mit der von gewissen Abänderungen von Schwerstein; sehr viele von den Krystallen, die ich besitze, sind mit einer ockerigen Haut überzogen, welche von einer Entmischung der Oberfläche herrührt; dieselben Krystalle besitzen aber einen glänzenden und regelmässigen Bruch.

Dieser Körper ritzt leicht Kalkspath, wird aber von Apatit geritzt und von allen Säuren, bei gelinder Hitze, angegriffen. — Vor dem Löthrohre giebt er mit Borax ein durchsichtiges, gelblichgraues Glas, welches bei stärkerem Zusatz braun wird.

Sein spec. Gewicht ist = 3,815.

Der Junckerit wurde in Bretagne, in der Mine von Poullaouen gefunden, in einem in dem *Koenigs-Schachte (Puits Koenig)* eröffneten Stollen. Er überkleidet kleine Quarzadern, welche die Grauwacke, in welcher der Schacht angelegt ist, durchziehen. Herr Paillette, Unter-Minendirector zu Poullaouen, welchem wir die Entdeckung dieser Krystalle zu verdanken haben, gab ihnen den Namen *Junckerit* zu Ehren des Directors, Herrn Juncker, welcher diese Minen durch zahlreiche Verbesserungen vor ihrem Untergange schützte.

Analyse. — Die Krystallform des Junckerits und sein äusseres Ansehen liessen mich vermuthen, er sei ein Schwerstein, und ich machte daher die erste Analyse auf die Art, dass ich die Substanz mit concentrirter Salpetersäure behandelte. Da die angewandte Menge von Substanz sehr geringe war, so ward sie bald zur Trockenheit abgedampft, und ich sah dann, dass die Substanz eine grosse Menge Eisen enthielt; jedoch,

immer in dem Glauben, es müsse Wolframsäure in der Substanz enthalten sein, digerirte ich den Rückstand zuerst mit Alkohol von 40° und dann mit Ammoniak. Der Alkohol sollte den salpetersauren Kalk und die salpetersaure Bittererde auflösen, und das Ammoniak sich mit der Wolframsäure verbinden. Durch diess Verfahren fand ich einen kleinen Gehalt von Bittererde.

Das Eisen wurde mit Chlorwasserstoffsäure wieder aufgenommen; bei dieser Operation blieb ein weisser Rückstand von Kieselerde; das Eisen wurde dann mit Ammoniak-Sulfhydrat niedergeschlagen, um zu sehen, ob vielleicht etwas Bittererde noch vorhanden sei. Ich fand auch wirklich eine kleine Quantität. Da ich nur ungefähr einen Gramme Substanz besass, so nahm ich zu dieser ersten Analyse nur $0^{Gr.},628$. Ich erhielt:

Rothes Eisenoxyd		0,3760
Kieselerde		0,0510,
Bittererde	im Alkohol . . 0,0090	0,0215
	im Sulfhydrat . 0,0125	
		0,4485.

Der beträchtliche Verlust, den diese Analyse zeigt, liess mich auf einen Gehalt an flüchtiger Substanz schliessen; und nach dem Verhältniss, das zwischen der gefundenen Menge Eisen und dem Verluste Statt fand, vermuthete ich Kohlensäure. Ich machte eine zweite Analyse mit $0^{Gr.},401$, und um meine Annahme zu bestätigen, löste ich die Substanz in einer Glasröhre auf, die vor der Lampe ausgezogen wurde, so dass ich nachher das Königswasser durch Absorption in die Röhre brachte, auf dieselbe Art, wie diess beim Einbringen der Flüssigkeiten in die Thermometerröhren zu geschehen pflegt; der Apparat wurde dann so gestellt, dass die sich entwickelnde Kohlensäure in Barytwasser ging. Beim Erhitzen mit einer Spirituslampe geschah ein Aufbrausen, und es setzte sich kohlensaures Baryt ab. Da das Aufbrausen sehr rasch war, und ich durch Sprützen einen Verlust befürchtete, unterliess ich es, die Kohlensäure aufzusammeln.

Nachdem die Substanz einige Zeit mit Königswasser gekocht hatte, blieb ein weisser Rückstand von $0,^{Gr.}0675$, bestehend aus unangegriffener Kieselerde und aus Kieselgallerte. Das Eisen wurde mit Ammoniak gefällt, und ich erhielt $0^{Gr.},214$ Oxyd.

Mit oxalsaurem Ammoniak zeigte die Flüssigkeit keine Spur von Kalk, aber phosphorsaures Natron bewirkte einen Niederschlag, entsprechend einer Quantität von 0Gr.,015 Bittererde. Endlich fand ich, mit Hülfe von Essigsäure und Ammoniak-Sulfhydrat, dass das Eisen vollkommen rein sei.

Aus dieser zweiten Analyse gehet offenbar hervor, dass der Junckerit ein Carbonat von Eisen ist; bei Vergleichung des Verlustes mit der Menge Kohlensäure, welche nöthig ist, um das Eisen zu sättigen, ersiehet man, dass, ungeachtet seiner abweichenden Form, das Mineral dieselben Quantitäten von Basis und Säure als das Spatheisen enthält.

Ich will die beiden Analysen hier in einer Uebersicht wiederholen, das Eisenoxyd aber als Oxydul aufführen, sowie die entsprechende Menge Kohlensäure.

	I.		II.	
	Auf 0Gr.,6280	Auf 100	Auf 0Gr.,401	Auf 100
Eisenoxydul	0,3375	53,6	0,1922	47,9
Kohlensäure	0,2115	33,5	0,1204	30,0
Kieselerde	0,0510	8,1	0,0675	16,8
Bittererde	0,0215	3,7	0,0150	3,9
Verlust	0,0065	1,1	0,0059	1,4
	0,6280	100,0	0,4010	100,0.

Die zweite Analyse gab viel mehr Kieselerde, als die erste, was davon herrührt, dass ich für die erste die reinsten Krystalle ausgelesen hatte. Mit welcher Sorgfalt man sie auch auslesen mag, so ist es doch unmöglich, die Gangart, an welche sie haften, gänzlich davon zu entfernen. Die unangegriffene Kieselerde, welche bei der ersten Analyse erhalten wurde, zeigt, dass sie als Quarz im Mineral enthalten ist, während eine andere Quantität mit demselben verbunden war. Bei Untersuchung der Gangart findet man wirklich, dass die Krystalle des kohlensauren Eisens auf gemeinem Quarze (Quarz hyalin) sitzen, und dass die Grauwacke, in welcher diese vorkommt, bittererdehaltig ist.

Anmerkungen. — Die grösste Anzahl der kohlensauren Mineralien krystallisirt in Rhomboedern; diejenigen, welche diese Form nicht haben, wie der kohlensaure Baryt, der kohlensaure Strontian, das kohlensaure Blei &c., besitzen eine dem Arragonit analoge Krystallform. Aus der Analogie schliessen wir,

dass uns nur eine Form dieser Carbonate bekannt sei, und dass, wenn man je die zweite auffinden würde, sie dem rhomboedrischen Systeme angehören müsste. Die Entdeckung des Junckerits unterstützt diese Annahme, indem sie uns ein zweites Beispiel von einem sehr bestimmt zusammengesetzten Carbonate giebt, das zugleich als Rhomboeder und als gerades rectanguläres Prisma vorkommt.

Die Grundform des kohlensauren Bleies ist ein gerades rhombisches Prisma, von einem Winkel von 117°. Sie ist von Arragonit nur durch 50 oder 55 Minuten verschieden; aber das von Brooke beschriebene*) schwefelkohlensaure Blei von Leadhill in Schottland krystallisirt in Rhomboedern von 107° 30′. Nähme man an, dieser Körper sei keine eigenthümliche Substanz, sondern nur ein Gemenge von kohlensaurem und schwefelsaurem Blei, eine sehr wahrscheinliche Annahme, weil diese beiden Verbindungen sich nicht in bestimmten Proportionen darin vorfinden, so hätte man ein drittes Beispiel von einem dimorphen Carbonat. Ueberdiess wäre noch das Merkwürdige dabei, dass dieselben Annäherungen zwischen den Winkeln der rhomboedrischen Carbonate 105° 5′, 107°, 107°30 sich bei den Carbonaten in geraden rhombischen Prismen, 116°5, 117°, 118° wiederfinden. Man könnte also annehmen, dass die beiden Formen, welche die dimorphen Körper zeigen, unter sich durch ein Gesetz verbunden sind, auf dieselbe Art, wie die beiden Wurzeln einer Gleichung des zweiten Grades, und dass, wenn eine davon bekannt ist, die andere sich leicht ableiten liesse. Das rhombische Prisma wäre, nach den wenigen uns bekannten Beispielen, die dem Rhomboeder entsprechende Form. Vielleicht liessen sich als Beispiele der so eben ausgesprochenen Vermuthung anführen, das Eisenoxyd (*le fer oligiste*), dessen Krystallform ein Octaeder sein soll, und das Gusseisen, welches bald in Octaedern, bald in Rhomboedern krystallisirt. Ich führe jedoch diese Substanzen nur zweifelnd auf, weil ich die Winkel des octaedrischen Eisenoxyds nicht kenne, und man nicht weiss, ob das rhomboedrische Gusseisen dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das octaedrische.

Ich will auch noch bemerken, dass das spec. Gewicht des

*) Edinb. phil. Journ. III. 117.

Arragonits etwas grösser ist, als das des Kalkspathes, 29 statt 27; das spec. Gewicht des prismatischen kohlensauren Eisens ist = 38, das des Spatheisens = 36. Es scheint demnach, dass, wenn die Molecüle sich gruppiren, um ein Prisma zu bilden, sie sich stärker condensiren, als wenn sie sich vereinigen, um die Rhomboeder-Gestalt anzunehmen.

Metallurgische Chemie.

I.

Neues Verfahren, aus den Chloriden des Platins und Iridiums, mittelst flüssigen Schwefelkohlenstoffs, Schwefelplatin und Schwefeliridium darzustellen,

von

Rud. Boettger.

In der Hoffnung, auf indirectem Wege vielleicht ein Kohlenstoffplatin zu gewinnen, brachte ich eine alkoholische Platinchloridlösung mit Schwefelkohlenstoff zusammen und erhielt zu meiner Freude ein Präparat, welches zwar in Folge einer desshalb angestellten Analyse meinen Erwartungen keineswegs entsprach, aber auf der andern Seite so viel Interessantes darbot, dass ich dessen Bekanntmachung für nicht ganz unwerth hielt. Die auf diesem Wege erhaltenen Sulphuride weichen zwar in manchen Punkten, namentlich in Hinsicht ihrer physischen Eigenschaften, von den auf directem, sogenanntem trocknen Wege dargestellten und von E. Davy untersuchten ab, stimmen jedoch ihrem Wesen nach ziemlich mit denselben überein. Jener Umstand veranlasst vielleicht Männer von Fach, diesen gewiss noch nicht allseitig geprüften Schwefelmetallen eine noch grössere Aufmerksamkeit zu schenken.

I. Schwefelplatin im Maximo des Schwefels.

Darstellung. Man bereite sich eine 0,2 festes Platinchlorid enthaltende alkoholische Platinchloridlösung *), zu der man

*) Alkohol von 0,85 spec. Gew. eignet sich hierzu sehr wohl; im Fall sich jedoch nach Verlauf einiger Minuten aus der alkoholi-

eine dem Platinchlorid am Gewicht gleiche Menge Schwefelkohlenstoff fügt. Zur Aufnahme dieser beiden Flüssigkeiten eignet sich am besten ein etwas starkes, mit weiter Oeffnung versehenes Glas, welches, nachdem es bis etwa auf $^2/_3$ mit den Ingredientien angefüllt, mittelst eines Korkes gehörig verschlossen, einigemal tüchtig geschüttelt und sodann an einen schattigen Ort, bei mittlerer Temperatur, hingestellt wird. Nach etwa 24 Stunden, während welcher das Gemisch eine dunkelbraune, mehr in's Schwarze spielende Farbe angenommen, schüttele man den Inhalt des Glases noch einmal tüchtig durch einander, und stelle sodann das Glas wieder ruhig hin. Nach Verlauf von etwa 7 bis 8 Tagen hat sich der flüssige Inhalt des Glases in eine feste, schwarze, gallertartige, der Consistenz nach dem gekochten Eiweiss ganz ähnliche, mit spiegelblanker Oberfläche versehene Masse verwandelt *). Oeffnet man jetzt das Glas, so nimmt man einen eigenthümlich stark ätherartigen Geruch, wahrscheinlich in Folge des sich gebildeten Chlorkohlenwasserstoffs, wahr. Um die der gallertartigen Masse vielleicht noch mechanisch adhärirenden unzersetzt gebliebenen Schwefelkohlenstofftheilchen zu entfernen, wasche man das Präparat mit 80 p. C. zuvor etwas erwärmten Alkohol ein- bis zweimal aus **), bringe es sodann schnell, zu einer breiartigen

schen Lösung, wie ich diess öfters zu bemerken Gelegenheit hatte, ein hellgelbes, dem Ammoniakplatinchlorid der Farbe nach ganz ähnliches Pulver ausscheiden sollte, thut man wohl, die Lösung vor dem Vermischen mit Schwefelkohlenstoff zu filtriren. — Eine wässrige Lösung des Platinchlorids ist nicht tauglich. Der Alkohol spielt überhaupt bei Darstellung der Schwefelmetalle auf dem von mir eingeschlagenen Wege in so fern eine Hauptrolle, als derselbe den Schwefelkohlenstoff vollständig auflöst und sonach bewirkt, dass dieser mit dem aufgelösten Metalle in die vollkommenste gegenseitige Berührung kommt.

*) Bedient man sich einer sehr verdünnten alkoholischen Platinchloridlösung, so gesteht das Ganze nicht zu einer festen, gallertartigen, schwarzen Masse, sondern es bildet sich, gerade wie wenn zu einer mit Wasser verdünnten Platinchloridlösung Schwefelwasserstoff-Ammoniak geschüttet wird, ein *dunkelbrauner*, flockiger Niederschlag, der jedoch, gehörig ausgesüsst und getrocknet, bald eine schwarze Farbe annimmt, und sich von obigem Präparate in Nichts unterscheidet.

**) Lässt man die gallertartige Masse (das rohe Schwefelplatin) noch einige Tage in dem Glase, worin sie sich gebildet, stehen, so

Masse zerrieben, in eine Abrauchschaale, übergiesse und koche es hierin *wiederholt* mit vielem Wasser (etwa 4 bis 5 mal), rühre es dabei ununterbrochen, damit das hierbei in grosser Menge sich entwickelnde, wahrscheinlich mit Kohlenoxydgas gemischte Chlorkohlenwasserstoffgas, welches in atmosphärischer Luft angezündet, mit prächtig himmelblauer Farbe brannte, leichter fortgeschafft werde, mit einem Glasspatel um, bringe es zuletzt auf ein Filter und wasche es auf demselben so lange aus, bis das durchlaufende Wasser nicht mehr von hinzugefügtem Silberoxyd- oder Quecksilberoxydulnitrat getrübt wird. Das Filter bringe man mit seinem Inhalte so schnell als möglich (um einer Säuerung des Präparats vorzubeugen) zwischen mehrfach zusammengelegtes, weiches Fliesspapier, entferne durch leichtes Drücken die dem Präparate adhärirende Feuchtigkeit, und trockne es sodann im leeren Raume über Schwefelsäure, bei einer

nimmt sie nach und nach einen kleinern Raum ein, wird etwas compacter, und entlässt aus ihrem Innern eine sehr stark auf Chlor reagierende gelbliche Flüssigkeit, die, wenn man sie mit Wasser versetzt, sich stark trübt, und auf ein Vorhandensein von Schwefelkohlenstoff schliessen lässt. Die Flüssigkeit selbst riecht nicht unangenehm, schwach ätherartig, und besitzt die merkwürdige Eigenschaft, in Berührung mit einem Zinkstäbchen *ein ungemein stinkendes Gas* zu erzeugen, welches ich schon früherhin einmal bei Darstellung des xanthogensauren Kalis wahrzunehmen Gelegenheit hatte. Man erzeugt dieses Gas sehr leicht, wenn man gleiche Gewichttheile mit 80 p. C. Alkohol und Schwefelkohlenstoff vermischt, dazu etwas concentrirte Chlorwasserstoffsäure schüttet und Zinkfeile hinzufügt. Alkohol ist dazu nicht eben nothwendig, indem Schwefelkohlenstoff mit Chlorwasserstoffsäure von 1,12 sp. Gew. überschüttet und mit einem Zinkstäbchen in Berührung gesetzt, jenen penetranten Geruch gleichfalls erzeugt. Sollte nicht die alkoholische Lösung der von Berzelius und Marcet früherhin (siehe Gilbert's Annal. XXXXVIII. 161.) beschriebenen, von ihnen *Acidum muriaticum sulphuroso-carbonicum* genannten Tripelsäure, welche gleichfalls Zink unter Entbindung eines sehr übelriechenden Gases auflöst, analog sein obiger Flüssigkeit? Jedenfalls verdient wohl das Gas einer nähern Prüfung. Sobald meine Zeit es erlaubt, werde ich Näheres darüber mittheilen. — *NB.* Hierbei dürften Zeise's ältere und neuere Untersuchungen eine ganz besondere Berücksichtigung verdienen. In der That stellen die Versuche des Herrn Verf. nicht ganz ausser Zweifel, ob er wirklich mit blosen Schwefelmetallen, deren Bildung in dieser Weise allerdings sehr auffallend wäre, zu thun gehabt hat. D. Red.

100° R. nicht übersteigenden Temperatur, oder bediene sich des vom Herrn Prof. Liebig angegebenen Apparats *).

Eigenschaften. Es besitzt im feingepülverten Zustande eine schwärzlich graue, durch und durch mit hellglänzenden, nicht von reinem Metall, sondern von den blanken Bruchflächen der einzelnen Partikelchen herrührenden Punkten, untermischte Farbe, fühlt sich in diesem Zustande sandig an, knirscht zwischen den Zähnen, hat keinen Geschmack, säuert sich, der atmosphärischen Luft ausgesetzt, sehr schnell, leitet die Electricität recht gut, hat ein spec. Gewicht von 7,224, bezogen auf Wasser von der grössten Dichtigkeit, bei einer Temperatur von + 15° R. **) Mit Kalium in einer Porcellanschaale, bei mittlerer Temperatur, zusammengeknetet, entzündet es sich heftig und wird zersetzt, eben so von Natrium, jedoch nur in etwas erhöhter Temperatur, einem Hydrogenstrome in atmosphärischer Luft, bei mittlerer Temperatur, ausgesetzt, verändert es sich nicht, knistert, durch eine Alkoholflamme geblasen, etwas, und wirft Funken, wie auf gleiche Weise behandeltes Lycopodium, bestimmt den Alkohol nicht zu Essigsäure, wird weder von concentrirter Chlorwasserstoffsäure, noch von Schwefelsäure, auch nicht von Salpetersäure von 1,20 spec. Gew., in der Siedhitze, angegriffen, von salpetriger Salpetersäure jedoch, und besonders von Königswasser (bestehend aus 2 Th. Chlorwasserstoffsäure von 1,12 sp. Gew. und 1 Th. salpetriger Salpetersäure von 1,52 sp. Gew.) in der Siedhitze langsam, aber vollständig, zu einer dunkelrothen, völlig klaren Flüssigkeit, zu schwefelsaurem Platinoxyd aufgelösst. Gegen eine concentrirte Lösung des kohlensauren Natrons, so wie gegen Aetzammoniaklösung von 0,965 spec. Gew., Aetzkalilösung von 1,33 spec. Gew. und Schwefelwasserstoff-Ammoniak verhält es sich (auch im gereinigten, *feuchten* Zustande), selbst in der Siedhitze ganz indifferent, dagegen wird es durch Schmelzen mit Kali, mit chlorsaurem Kali und besonders mit Kalinitrat zersetzt, vollständig jedoch erst dann, wenn man es zu wiederholten

*) Siehe Poggendorffs Annal. XXVIII. 679, oder Pharmac. Centralbl. Jahrg. 1833 pag. 898.

**) Ich bediente mich zur Auffindung des specifischen Gewichtes des vom Hrn. Prof. Meissner verbesserten Picnometers und überaus fein gepülverten, an Gewicht 44 Gran betragenden, Schwefelplatins.

Malen damit glüht. Quecksilber, in einem etwas erwärmten Mörser damit einige Zeit hindurch gerieben, blieb wie zuvor. Beim Zutritt der atmosphärischen Luft fängt es, bei einer zwischen + 180—200° R. liegenden Temperatur, an, sich allmählich zu zersetzen, indem sein Schwefel als schwefligsaures Gas entweicht, vollständig aber erst, wenn man es, mit *einigen Unterbrechungen*, einer etwas höhern Temperatur aussezt.

Zusammensetzung. Um die Zusammensetzung dieses Sulphurides auszumitteln, schlug ich zwei Wege ein; einmal, um den Schwefel, sodann, um den Gehalt an Platin zu bestimmen. Der Schwefel liess sich, durch Berechnung des durch Chlorbarium erhaltenen Niederschlags aus der Auflösung des Präparats in Königswasser, leicht und ziemlich genau bestimmen; ich halte aber das durch Glühen bis zur gänzlichen Zersetzung des Präparats erhaltene Resultat, der Einfachheit wegen, für richtiger und genauer, zumal, da es auch überdiess der theoretischen Zusammensetzung am meisten entspricht. Das zu jedem der nachfolgenden 3 Versuche angewandte Schwefelplatin war besonders von mir dargestellt und sodann, in einem Uhrglase, auf der Berzelius'schen Lampe bis zur gänzlichen Zersetzung geglüht worden.

I. 7 Gr. hinterliessen 5,25 Gr. reines Platin, mithin im 100 = 75,00
II. 10,5 - - 7,909 - - - - - - = 75,32
III. 6 - - 4,501 - - - - - - = 75,01.

Das Mittel aus diesen Versuchen giebt für 100 Theile Schwefelplatin = 75,11 Platin, und = 24,89 Schwefel *).

Diese Zahlen entsprechen genau der Zusammensetzung einer Verbindung aus 2 M. G. Schwefel und 1 M. G. Platin = Pt S.

2 M. G. Schwefel	= 402,330	oder 24,6
1 M. G. Platin	= 1233,499	75,4
	1635,829	100,0.

*) Ed. Davy erhielt (siehe Gmelin's Handb. d. theor. Chemie) durch Erhitzen von 3 Th. Ammoniakplatinchlorid, mit 2 Th. Schwefelblumen, in einer mit Quecksilber gesperrten Glasröhre bis zur matten Röthe, ein Schwefelplatin, welches nur 72 p. C. Platin, und 28 p. C. Schwefel enthielt, und wahrscheinlich nicht völlig von beigemengtem Schwefel befreit war, was ich besonders aus der, jenem Präparate zukommenden, Eigenschaft des *Nichtleitens* der Electricität und des *geringen specifischen Gewichtes* (3,5) anzunehmen geneigt bin.

Was die Theorie der Bildung dieses Schwefelmetalles betrifft, so bin ich geneigt, sie durch folgende Formel auszudrücken:

$$\frac{(C + S) + (Pt + {}_2Cl) + ({}_4C\ {}_{12}H\ {}_2O)}{\text{erzeugen}\quad Pt\ S,\ {}_4CH + Cl,\ Cl\ H,\ H\ O,\ \dot{C}.}$$

II. Säurehaltiges Schwefelplatin.

Darstellung. Man gewinnt dieses in mancher Beziehung merkwürdige Präparat ganz auf dieselbe Weise, wie das vorerwähnte Schwefelplatin, nur mit dem Unterschiede, dass man die rohe, bereits mit Wasser gehörig ausgesüsste *) und mittelst feinen Fliesspapiers vom anhängenden Wasser oberflächlich befreite Masse, statt im leeren Raume über Schwefelsäure zu trocknen, in eine porcellanene Abrauchschaale bringt, und unter *beständigem Umrühren* mittelst eines gläsernen Pistills so lange, bei einer Temperatur von ungefähr 40—50° R., der atmosphärischen Luft aussetzt, bis sie endlich als ein feiner Staub erscheint. (Hat man es mit ungefähr 300 Gr. zu thun, so erfordert diess etwa einen Zeitraum von einer Stunde.) Hierauf schütte man das Präparat in eine kleine, mit einem Tubulus versehene Glasretorte, in welcher man es, *unter beständigem Schütteln,* noch so lange einer Temperatur von + 80° R. aussetzt, bis es nichts mehr vom Gewichte verliert. Das so behandelte Präparat besitzt folgende

Eigenschaften. Es hat eine sammetschwarze, mit kaum sichtbaren hellen Pünktchen untermischte Farbe, schmeckt stark sauer, scheint nach und nach etwas feucht zu werden, säuert alsdann Wasser in dem Grade, dass man mittelst Chlorbarium einen grossen Gehalt an Schwefelsäure nachzuweisen im Stande ist, wird durch einen Strom von Wasserstoffgas in atmosphärischer Luft, bei einer Temperatur von ungefähr 20 bis 30° R. **)

*) Das nicht ausgesüsste, bei + 30° R. getrocknete, rohe Präparat entlässt, wenn man es einer hohen Temperatur aussetzt, einen eigenthümlich ätherartigen Geruch, der so stark auf die Geruchsnerven wirkt, dass man kaum im Stande ist, ihn einige Zoll hoch über dem Glühtiegel einzuathmen.

**) Eine in der That überraschende Erscheinung, weil eines Theils das Präparat unter der zusammengesetzten Loupe ganz frei von rein metallischem Platin erscheint, und dann auch aus den

sehr warm, oft unter Knistern sogar theilweise glühend, während Schwefelwasserstoffgas in Menge entweicht und schwammiges Platin zurückbleibt. Zu den Säuren und Alkalien verhält es sich ganz so, wie das unter Nro. I. aufgeführte Schwefelplatin. Es hat ein spec. Gew. von ungefähr 6,286, bezogen auf Wasser von der grössten Dichtigkeit, bei einer Temperatur von + 14° R. *). Setzt man es in einem offenen Tiegel einer Temperatur von ungefähr 200° R. aus, so entzündet es sich unter schwacher, mehr einem stark zischenden Geräusche ähnlicher, Verpuffung, mit dunkelvioletter Farbe **), wird dabei theilweise aus dem Tiegel geworfen und fährt, der Einwirkung der Flamme entzogen, hierauf noch mehrere Minuten fort, unter allmähliger Zersetzung und starker Entwicklung schwefligsauren Gases, zu glühen. Dadurch, dass es, wie schon erwähnt, aus der Atmosphäre begierig Sauerstoff absorbirt, wird es, wie diess bereits vom Hrn. Prof. Doebereiner bei dem aus Platinchlorid mittelst Schwefelwasserstoffgas dargestellten, von ihm oxydirtes Schwefelplatin ***) genannten, Präparate nachgewiesen wurde, ein *ganz vorzügliches Mittel*, den Alkohol bei mittlerer Temperatur in die stärkste Essigsäure zu verwandeln. In technischer Beziehung möchte ich es vorzugsweise empfehlen, da es weder bei Berührung mit Alkohol, noch mit Alkoholdämpfen, wie manche andere Platinpräparate, sogleich erglühet (sondern höchstens nur heiss wird und also zu keiner Explosion Veranlassung geben kann), noch auch durch längern Gebrauch an Kraft im mindesten verliert. Man bewahrt das Präparat am besten in einer luftleer gemachten Glasröhre auf,

interessanten Versuchen des Hrn. Prof. Rose „über das Verhalten des Wasserstoffgases zu Schwefelmetallen“ (siehe Poggendorffs Annal. IV. 109) hervorgeht, dass sich nur sehr wenige Schwefelverbindungen der Metalle (nämlich nur Schwefelantimon, Schwefelwismuth, Schwefelblei und Schwefelzinn), und zwar nur in *der Hitze*, durch Hydrogen, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, in den regulinischen Zustand verwandeln lassen.

*) Bei Bestimmung des specifischen Gewichtes standen mir 75 Gran säurehaltigen Schwefelplatins zu Gebote.

**) Man vergleiche hiermit die Angabe einer ähnlichen beim Osmiumsulfurid wahrgenommenen Erscheinung.

***) Siehe Gilbert's Annal. LXXIV. 269.

100° R. nicht übersteigenden Temperatur, oder bediene sich des vom Herrn Prof. Liebig angegebenen Apparats *).

Eigenschaften. Es besitzt im feingepülverten Zustande eine schwärzlich graue, durch und durch mit hellglänzenden, nicht von reinem Metall, sondern von den blanken Bruchflächen der einzelnen Partikelchen herrührenden Punkten, untermischte Farbe, fühlt sich in diesem Zustande sandig an, knirscht zwischen den Zähnen, hat keinen Geschmack, säuert sich, der atmosphärischen Luft ausgesetzt, sehr schnell, leitet die Electricität recht gut, hat ein spec. Gewicht von 7,224, bezogen auf Wasser von der grössten Dichtigkeit, bei einer Temperatur von + 15° R. **) Mit Kalium in einer Porcellanschaale, bei mittlerer Temperatur, zusammengeknetet, entzündet es sich heftig und wird zersetzt, eben so von Natrium, jedoch nur in etwas erhöhter Temperatur, einem Hydrogenstrome in atmosphärischer Luft, bei mittlerer Temperatur, ausgesetzt, verändert es sich nicht, knistert, durch eine Alkoholflamme geblasen, etwas, und wirft Funken, wie auf gleiche Weise behandeltes Lycopodium, bestimmt den Alkohol nicht zu Essigsäure, wird weder von concentrirter Chlorwasserstoffsäure, noch von Schwefelsäure, auch nicht von Salpetersäure von 1,20 spec. Gew., in der Siedhitze, angegriffen, von salpetriger Salpetersäure jedoch, und besonders von Königswasser (bestehend aus 2 Th. Chlorwasserstoffsäure von 1,12 sp. Gew. und 1 Th. salpetriger Salpetersäure von 1,52 sp. Gew.) in der Siedhitze langsam, aber vollständig, zu einer dunkelrothen, völlig klaren Flüssigkeit, zu schwefelsaurem Platinoxyd aufgelösst. Gegen eine concentrirte Lösung des kohlensauren Natrons, so wie gegen Aetzammoniaklösung von 0,965 spec. Gew., Aetzkalilösung von 1,33 spec. Gew. und Schwefelwasserstoff-Ammoniak verhält es sich (auch im gereinigten, *feuchten* Zustande), selbst in der Siedhitze ganz indifferent, dagegen wird es durch Schmelzen mit Kali, mit chlorsaurem Kali und besonders mit Kalinitrat zersetzt, vollständig jedoch erst dann, wenn man es zu wiederholten

*) Siehe Poggendorffs Annal. XXVIII. 679, oder Pharmac. Centralbl. Jahrg. 1833 pag. 898.

**) Ich bediente mich zur Auffindung des specifischen Gewichtes des vom Hrn. Prof. Meissner verbesserten Picnometers und überaus fein gepülverten, an Gewicht 44 Gran betragenden, Schwefelplatins.

Malen damit glüht. Quecksilber, in einem etwas erwärmten Mörser damit einige Zeit hindurch gerieben, blieb wie zuvor. Beim Zutritt der atmosphärischen Luft fängt es, bei einer zwischen + 180—200° R. liegenden Temperatur, an, sich allmählich zu zersetzen, indem sein Schwefel als schwefligsaures Gas entweicht, vollständig aber erst, wenn man es, mit *einigen Unterbrechungen*, einer etwas höhern Temperatur aussezt.

Zusammensetzung. Um die Zusammensetzung dieses Sulphurides auszumitteln, schlug ich zwei Wege ein; einmal, um den Schwefel, sodann, um den Gehalt an Platin zu bestimmen. Der Schwefel liess sich, durch Berechnung des durch Chlorbarium erhaltenen Niederschlags aus der Auflösung des Präparats in Königswasser, leicht und ziemlich genau bestimmen; ich halte aber das durch Glühen bis zur gänzlichen Zersetzung des Präparats erhaltene Resultat, der Einfachheit wegen, für richtiger und genauer, zumal, da es auch überdiess der theoretischen Zusammensetzung am meisten entspricht. Das zu jedem der nachfolgenden 3 Versuche angewandte Schwefelplatin war besonders von mir dargestellt und sodann, in einem Uhrglase, auf der Berzelius'schen Lampe bis zur gänzlichen Zersetzung geglüht worden.

I. 7 Gr. hinterliessen 5,25 Gr. reines Platin, mithin im 100 = 75,00
II. 10,5 - - 7,909 - - - - - - = 75,32
III. 6 - - 4,501 - - - - - - = 75,01.

Das Mittel aus diesen Versuchen giebt für 100 Theile Schwefelplatin = 75,11 Platin, und = 24,89 Schwefel *).

Diese Zahlen entsprechen genau der Zusammensetzung einer Verbindung aus 2 M. G. Schwefel und 1 M. G. Platin = Pt S.

2 M. G. Schwefel	= 402,330	oder 24,6
1 M. G. Platin	= 1233,499	75,4
	1635,829	100,0.

*) Ed. Davy erhielt (siehe Gmelin's Handb. d. theor. Chemie) durch Erhitzen von 3 Th. Ammoniakplatinchlorid, mit 2 Th. Schwefelblumen, in einer mit Quecksilber gesperrten Glasröhre bis zur matten Röthe, ein Schwefelplatin, welches nur 72 p. C. Platin, und 28 p. C. Schwefel enthielt, und wahrscheinlich nicht völlig von beigemengtem Schwefel befreit war, was ich besonders aus der, jenem Präparate zukommenden, Eigenschaft des *Nichtleitens* der Electricität und des *geringen specifischen Gewichtes* (3,5) anzunehmen geneigt bin.

Was die Theorie der Bildung dieses Schwefelmetalles betrifft, so bin ich geneigt, sie durch folgende Formel auszudrücken:

$$\frac{(C + S) + (Pt + {}_2Cl) + ({}_4C\ {}_{12}H\ {}_2O)}{\text{erzeugen}\quad Pt\,S,\ {}_4CH + Cl,\ Cl\,H,\ H\,O,\ \dot{C}.}$$

II. Säurehaltiges Schwefelplatin.

Darstellung. Man gewinnt dieses in mancher Beziehung merkwürdige Präparat ganz auf dieselbe Weise, wie das vorerwähnte Schwefelplatin, nur mit dem Unterschiede, dass man die rohe, bereits mit Wasser gehörig ausgesüsste *) und mittelst feinen Fliesspapiers vom anhängenden Wasser oberflächlich befreite Masse, statt im leeren Raume über Schwefelsäure zu trocknen, in eine porcellanene Abrauchschaale bringt, und unter *beständigem Umrühren* mittelst eines gläsernen Pistills so lange, bei einer Temperatur von ungefähr 40—50° R., der atmosphärischen Luft aussetzt, bis sie endlich als ein feiner Staub erscheint. (Hat man es mit ungefähr 300 Gr. zu thun, so erfordert diess etwa einen Zeitraum von einer Stunde.) Hierauf schütte man das Präparat in eine kleine, mit einem Tubulus versehene Glasretorte, in welcher man es, *unter beständigem Schütteln,* noch so lange einer Temperatur von + 80° R. aussetzt, bis es nichts mehr vom Gewichte verliert. Das so behandelte Präparat besitzt folgende

Eigenschaften. Es hat eine sammetschwarze, mit kaum sichtbaren hellen Pünktchen untermischte Farbe, schmeckt stark sauer, scheint nach und nach etwas feucht zu werden, säuert alsdann Wasser in dem Grade, dass man mittelst Chlorbarium einen grossen Gehalt an Schwefelsäure nachzuweisen im Stande ist, wird durch einen Strom von Wasserstoffgas in atmosphärischer Luft, bei einer Temperatur von ungefähr 20 bis 30° R. **)

*) Das nicht ausgesüsste, bei + 30° R. getrocknete, rohe Präparat entlässt, wenn man es einer hohen Temperatur aussetzt, einen eigenthümlich ätherartigen Geruch, der so stark auf die Geruchsnerven wirkt, dass man kaum im Stande ist, ihn einige Zoll hoch über dem Glühtiegel einzuathmen.

**) Eine in der That überraschende Erscheinung, weil eines Theils das Präparat unter der zusammengesetzten Loupe ganz frei von rein metallischem Platin erscheint, und dann auch aus den

sehr warm, oft unter Knistern sogar theilweise glühend, während Schwefelwasserstoffgas in Menge entweicht und schwammiges Platin zurückbleibt. Zu den Säuren und Alkalien verhält es sich ganz so, wie das unter Nro. I. aufgeführte Schwefelplatin. Es hat ein spec. Gew. von ungefähr 6,286, bezogen auf Wasser von der grössten Dichtigkeit, bei einer Temperatur von + 14° R. *). Setzt man es in einem offenen Tiegel einer Temperatur von ungefähr 200° R. aus, so entzündet es sich unter schwacher, mehr einem stark zischenden Geräusche ähnlicher, Verpuffung, mit dunkelvioletter Farbe **), wird dabei theilweise aus dem Tiegel geworfen und fährt, der Einwirkung der Flamme entzogen, hierauf noch mehrere Minuten fort, unter allmähliger Zersetzung und starker Entwicklung schwefligsauren Gases, zu glühen. Dadurch, dass es, wie schon erwähnt, aus der Atmosphäre begierig Sauerstoff absorbirt, wird es, wie diess bereits vom Hrn. Prof. Doebereiner bei dem aus Platinchlorid mittelst Schwefelwasserstoffgas dargestellten, von ihm oxydirtes Schwefelplatin ***) genannten, Präparate nachgewiesen wurde, ein *ganz vorzügliches Mittel*, den Alkohol bei mittlerer Temperatur in die stärkste Essigsäure zu verwandeln. In technischer Beziehung möchte ich es vorzugsweise empfehlen, da es weder bei Berührung mit Alkohol, noch mit Alkoholdämpfen, wie manche andere Platinpräparate, sogleich erglühet (sondern höchstens nur heiss wird und also zu keiner Explosion Veranlassung geben kann), noch auch durch längern Gebrauch an Kraft im mindesten verliert. Man bewahrt das Präparat am besten in einer luftleer gemachten Glasröhre auf,

interessanten Versuchen des Hrn. Prof. Rose „über das Verhalten des Wasserstoffgases zu Schwefelmetallen“ (siehe Poggendorffs Annal. IV. 109) hervorgeht, dass sich nur sehr wenige Schwefelverbindungen der Metalle (nämlich nur Schwefelantimon, Schwefelwismuth, Schwefelblei und Schwefelzinn), und zwar nur in *der Hitze*, durch Hydrogen, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, in den regulinischen Zustand verwandeln lassen.

*) Bei Bestimmung des specifischen Gewichtes standen mir 75 Gran säurehaltigen Schwefelplatins zu Gebote.

**) Man vergleiche hiermit die Angabe einer ähnlichen beim Osmiumsulfurid wahrgenommenen Erscheinung.

***) Siehe Gilbert's Annal. LXXIV. 269.

und im Fall es vor atmosphärischer Luft nicht gehörig geschützt gewesen sein und sich stark gesäuert haben sollte, hat man nur nöthig, es vor dem Gebrauche ein wenig zu erwärmen, was aber, wenn man es mit einer ziemlichen Quantität zu thun hat, oft ganz überflüssig ist.

I.	4,5	Gr.	hinterliessen	nach	heftigem	Glühen	2,7	Gr.,	im	100	=	60,0
II.	3	-	-	-	-	-	1,82	-	-	-	=	60,66
III.	7	-	-	-	-	-	4,3	-	-	-	=	60,0.

Das Mittel aus diesen 3 Versuchen giebt für 100 Theile säurehaltigen Schwefelplatins = 60,22 Platin.

III. Schwefelplatin im Minimo des Schwefels.

Darstellung. Man glühe säurehaltiges Schwefelplatin in einem kleinen Berliner Porcellan-Schmelztiegel so lange, bis es sich unter starkem Zischen mit dunkelvioletter Farbe entzündet, verschliesse sodann den Tiegel augenblicklich mittelst eines genau passenden Deckels, und lasse den Inhalt desselben, bei Ausschluss der atmosphärischen Luft, völlig erkalten. Das auf diese Weise gewonnene Präparat besitzt, nachdem man es zuvor noch in Königswasser gekocht (um das vielleicht noch beigemischte Pt S zu entfernen), gehörig abgespült und im leeren Raume getrocknet hatte, folgende

Eigenschaften. Es hat eine bläulich schwarze Farbe, fühlt sich sandig an, knirscht zwischen den Zähnen, wird durch einen Hydrogenstrom in atmosphärischer Luft schon bei einer Temperatur von + 15° R. zersetzt, wobei es erglüht, Schwefelwasserstoffgas entweicht und schwammiges Platin zurückbleibt. Mit 80 p. C. Alkohol benetzt, nimmt man, wie diess bei vielen andern Platinpräparaten der Fall ist, einen den Borsdorfer Aepfeln entfernt ähnlichen Geruch wahr, und verwandelt den Alkohol langsam in Essigsäure, wird weder durch die bekannten Mineralsäuren, auch nicht vom Königswasser, noch von Aetzammoniakflüssigkeit und Aetzkalilösung, in der Siedhitze im mindesten angegriffen, aber durch Glühen, sowohl mit salpetersaurem als chlorsaurem Kali, zersetzt. Durch Glühen in atmosphärischer Luft verliert es gleichfalls seinen Antheil Schwefel, und rein metallisches Platin bleibt zurück. Es hat

ein spec. Gew. von 8,847, bezogen auf Wasser von der grössten Dichtigkeit, bei einer Temperatur von + 13° R.*)

Zusammensetzung. Beim Glühen in einem offenen Tiegel hinterliessen

5,334 Gr. des Präparats				4,533 Gr. reines Platin, mithin im							100	= 84,98
4	-	-	-	3,424	-	-	-	-	-	—		= 85,60
8,25	-	-	-	7,09	-	-	-	-	-	-		= 85,94.

Das Mittel aus diesen 3 Versuchen giebt für 100 Theile Schwefelplatin = 85,51 Platin und = 14,49 Schwefel **), ein Resultat, welches genau der Zusammensetzung einer Verbindung aus 1 M. G. Platin und 1 M. G. Schwefel entspricht = Pt S.

1 M. G. Platin	= 1233,499	oder 85,98
1 M. G. Schwefel	= 201,165	14,02
	1434,664	100,00.

Die Verwandlung des säurehaltigen Schwefelplatins, bei einer Temperatur von ungefähr 200° R., in einfaches Schwefelplatin liesse sich wohl nach meiner unvorgreiflichen Ansicht auf folgende Weise erklären: 6 M. G. Pt S werden zu säurehaltigem, indem 4 M. G. Schwefel durch Aufnahme von 12 M. G. atmosphärischen Sauerstoffs sich in Schwefelsäure verwandeln, und dieses Gemenge beim Glühen sich so zersetzt, dass noch 2 M. G. Schwefel sich in den Sauerstoff der Schwefelsäure, schweflige Säure bildend, theilen, und dadurch einfaches Schwefelplatin nach dem Glühen zurücktritt, während die gebildete schweflige Säure entweicht.

$$\frac{6\ \text{Pt S}}{6\ \text{Pt} + \text{S}_4 + \text{S}_8\ \ddot{\text{S}}}$$

$$\overline{6\ \text{Pt S},\quad 6\ \ddot{\text{S}}}$$

IV. Schwefeliridium. (I S)

Darstellung. Dasselbe lässt sich genau auf eben die Weise, wie Schwefelplatin im Maximo des Schwefels, aus einer

*) Ein nach Wägung von 62 Gr. Schwefelplatin erhaltenes Resultat.

**) Nach Ed. Davy besteht das durch Rothglühen eines Gemisches Platin mit Schwefel in einer luftleeren Glasröhre erhaltene Schwefelplatin aus 84 p. C. Platin und 16 p. C. Schwefel (siehe Gmelin's Handb. d. theor. Chem. a. d. o. a. O.).

ziemlich gesättigten alkoholischen Lösung des Sesquichlorürs *), aus der man, vor dem Vermischen mit Schwefelkohlenstoff, das bisweilen sich präcipitirende rothe Pulver (vielleicht ein Antheil vom Doppelsalz mit Chlorkalium?) durchs Filter entfernt, darstellen. Die mit Schwefelkohlenstoff versetzte alkoholische Chloriridlösung gesteht oft schon am 4. Tage zu einer festen gelatinösen schwarzen Masse, die gerade wie das rohe Schwefelplatin behandelt, und, wie dieses, zuletzt auf dem Filter zu *wiederholten Malen* ausgesüsst werden muss. Sollte hierbei auch ein Theil des Präparats verloren gehen (denn ich habe gefunden, dass das Spülwasser, nachdem ich das Präparat wohl 20 mal theils mit Wasser und Alkohol, theils mit angesäuertem Wasser ausgewaschen hatte, doch immer noch von hinzugetröpfeltem Quecksilberoxydulnitrat schmuzig graubraun getrübt wurde, und daher wohl auf eine Löslichkeit des Präparats zu schliessen ist), so bekommt man es doch auf diese Weise ganz rein.

Eigenschaften. Im trocknen, gepülverten Zustande sieht es ein wenig schwärzer aus, als auf gleiche Weise behandeltes Schwefelplatin im Maximo des Schwefels, ist, wie dieses, mit hellglänzenden Pünktchen untermischt, fühlt sich stark sandig an, knirscht zwischen den Zähnen wie Sand, scheint sich an der Luft nicht zu säuern, löst sich vollkommen auf in Königswasser (bestehend aus 2 Th. Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gew. und 1 Th. salpetriger Salpetersäure von 1,49 spec. Gew.) zu schwefelsaurem Oxyd **), wird weder von einer concentrirten Lösung kohlensauren Natrons, noch von

*) Erhalten durch wiederholtes heftiges Glühen des feingepülverten Irids mit Salpeter, nachherigem Auslaugen der Masse und Auflösen des Oxyds in mit etwas Salpetersäure versetzter concentrirter Chlorwasserstoffsäure.

*) Die nicht ganz bis zur Syrupconsistenz abgerauchte schwefelsaure Iridoxydlösung, mit dem doppelten Gewichte 80 p. C. Alkohols vermischt, giebt eine Flüssigkeit, die, wie die vom Hrn. Prof. Doebereiner zum Platiniren des Glases vorgeschlagene Platinlösung (siehe *Pharm. Centralbl.* 1832 pag. 115), auf Glas eine zarte spiegelblanke Decke von metallischem Iridium nach dem Glühen zurücklässt. Thermometerkügelchen in diese Flüssigkeit getaucht und geglüht, eignen sich *ganz vorzüglich* zum Gebrauch für Doebereiner's sogenanntes Räucherlämpchen.

Aetzkali- und Aetzammoniaklösung in der Siedhitze angegriffen. Zu seiner gänzlichen Zersetzung bedarf es einer etwas höhern Temperatur als Schwefelplatin. Es stand mir zu meinen Versuchen nur eine sehr geringe Quantität metallischen Iridiums, die ich der Gefälligkeit und Güte des Hrn. Prof. Doebereiner zu verdanken hatte, zu Gebote, sonst würde ich noch manchen andern Versuch damit angestellt haben, besonders den, ob es sich nicht auch in ein säurehaltiges (was ich stark vermuthe), durch ähnliche Behandlung wie das säurehaltige Schwefelplatin, verwandeln lasse *).

Zusammensetzung. Obwohl ich mit sehr kleinen Quantitäten obigen Schwefelmetalls arbeitete, erhielt ich dennoch bei der Zersetzung, mittelst Glühen, ein mit der Theorie ziemlich genau übereinstimmendes Resultat.

I. 2,68 Gr. hinterl. nach dem Glüh. 2 Gr. rein. Iridium, mith. im 100 = 74,62
II. 1,5 - - - - - 1,125 - - - - - = 75,0.

Das Mittel aus diesen 2 Versuchen giebt für 100 Theile Schwefeliridium = 74,81 Iridium, und = 25,19 Schwefel, welches einer Verbindung aus 1 M. G. Iridium und 2 M. G. Schwefel entspricht.

V. Schwefeliridium. (I S)

Man gewinnt es, wenn man I S in einer kleinen Retorte oder in einem mit einem Deckel verschlossenen kleinen Berliner Porcellan-Glühtiegel einige Zeit hindurch glüht. Es erscheint als eine dunkel schwärzlich blaue Masse, die vom Königswasser nicht im mindesten angegriffen, aber in ziemlich hoher Temperatur, beim Zutritt der Luft, vollständig zersetzt wird.

2,35 Gr. hinterliessen nach dem Glühen 2 Gr. Iridium, mithin im 100 = 85,10
5,2 - - - - - 4,45 - - - - - = 82,57.

Das Mittel aus diesen Versuchen giebt für 100 Theile = 85,33 Iridium und = 14,67 Schwefel, welches demnach einer Verbindung aus 1 M. G. Iridium und 1 M. G. Schwefel entspricht.

*) Möchte es doch Hrn. Prof. Doebereiner, dem wir so interessante und ausgezeichnete Entdeckungen hinsichtlich des Platin- und Iridiummetalls verdanken, gefallen, einige Versuche in dieser Beziehung, und vielleicht auch mit Osmium, Rhodium und Palladium, anzustellen.

Meine Versuche über Darstellung der Schwefelmetalle durch Schwefelkohlenstoff setze ich noch fort, und hoffe den Verfolg ihrer Ergebnisse vielleicht nächstens mittheilen zu können.

Gut Beuren bei Heiligenstadt, den 11. Dec. 1834.

II.

Fernere Ergebnisse meiner Versuche über Bildung einiger Amalgame,

von

Rud. Boettger.

(Fortsetzung des Bd. I. S. 302 mitgetheilten Aufsatzes.)

IV. Platinamalgame.

Obwohl sich höchst fein zertheiltes, namentlich durch Ausglühen des Platinsalmiaks gewonnenes, Platin mit Quecksilber durch anhaltendes Reiben in einem etwas erwärmten Serpentinmörser nach und nach verbinden lässt, so erreicht man seinen Zweck doch weit vollkommener, wenn man auf folgende Weise verfährt. Man befeuchte, etwa in einem Uhrglase, mit einem Paar Tropfen destill. Wassers, *Platinsalmiak* so, dass derselbe einem dickflüssigen Breie gleicht, und füge hierzu, eine dem Volumen nach ungefähr die Hälfte betragende Menge Natriumamalgam *) (oder Kaliumamalgam), welches man, um beiden Stoffen mehr Berührungspunkte zu geben, gleichzeitig mit dem Platinsalmiak ein Paar Minuten hindurch mit einem Glasspatel, oder, noch besser, mit dem Finger umrührt und durchknetet. Bei diesem Vorgange erhitzt sich das Natriumamalgam dergestalt, dass man es zuletzt kaum noch mit dem Finger umzurühren vermag, das Ammoniakplatinchlorür verwandelt dabei seine gelbe Farbe nach und nach in eine schwärzliche, und geräth, während es ununterbrochen Ammoniakgas ausgiebt, in

*) Wenn in den gegenwärtigen Zeilen des Natriumamalgams, womit die Bildung einiger Amalgame eingeleitet wurde, gedacht wird, so ist darunter jedesmal das bereits Bd. I. S. 302. erwähnte, 0,01 Natrium enthaltende Amalgam zu verstehen.

eine, so zu sagen, gährende Bewegung, indem auf allen Punkten seiner Oberfläche das unter zischendem Geräusch sich entwickelnde Gas hervorbricht. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung erscheint das Platinamalgam vollkommen ausgebildet, und gleicht in diesem Zustande einem überaus dickflüssigen bleifarbenen Breie. Man reinigt es von den ihm vielleicht noch anhängenden unzersetzten Platinsalmiaktheilchen mittelst Wassers, giesst dieses zuletzt vorsichtig ab, und verdunstet die etwa noch übrig bleibenden wenigen Tröpfchen bei gelinder Ofenwärme *).

Auf eine noch kürzere und zugleich vortheilhaftere Weise gewinnt man dieses Amalgam auch noch, wenn man statt des Platinsalmiaks eine ziemlich concentrirte Lösung des *Platinchlorids* in Wasser (wie solche als Reagens gebraucht wird) anwendet, indem man in diesem Falle nur nöthig hat, unter diese Lösung vorerwähntes Natriumamalgam zu bringen. Während der Zersetzung des Natrium- und der Bildung des Platinamalgams entweicht ein tumultuarischer Strom von Wasserstoffgas, und da die Reduction des Platins gleichfalls überaus schnell und stürmisch erfolgt, so wird, besonders, wenn man mit einer sehr concentrirten Platinchloridlösung experimentirt, aus dieser stets noch ein Antheil Platin, in Gestalt eines schwarzen flockigen Pulvers **), ausgeschieden.

*) Löschpapier eignet sich nicht wohl zum Abtrocknen des Amalgams, indem dieses jenem bei unmittelbarer Berührung so stark anhängt, dass man es nicht ohne Mühe und Verlust davon zu entfernen vermag.

**) Dieses Pulver behielt, nachdem es ein paarmal in Salpetersäure von 1,198 spec. Gew., hierauf zu wiederholten Malen in Wasser gekocht, sodann bei etwa + 25 bis 30° R. getrocknet wurde, seine schwarze Farbe vollkommen bei, entzündete, bei mittlerer Temperatur, das in atmosphärischer Luft daraufgeleitete Hydrogen augenblicklich, und verwandelte sich dabei sogleich in graues, schwammiges Platin, welches durch Reibung von Stahl auf Horn einen völlig reinen weissen Metallglanz annahm. In erhitzter Salpetersalzsäure löste es sich zu einer gelben klaren Flüssigkeit (zu Platinchlorid) auf, aus der es, durch Zusatz von Salmiakwasser, als reines Ammoniakplatinchlorür gefällt wurde. Schade, dass die Ausbeute bei meinen mikrochemischen Versuchen nicht so reichlich ausfiel, dass ich dasselbe auch noch auf Alkohol hätte prüfen können. Jedenfalls ist dieses schwarze Pulver, wie das aus einer mit Salzsäure angesäuerten Platinchloridlösung mit-

Das so dargestellte bleifarbene dickflüssige Platinamalgam zeigt einige höchst auffallende Eigenschaften, die, mit mehreren bisher bekannten Thatsachen im Widerspruch, wohl verdienen, hier vollständig mitgetheilt zu werden. Es ist bekannt und an verschiedenen Orten auch bereits von mir gezeigt worden, dass mit mancherlei fremdartigen Metalltheilen vermischtes Platin sich nicht wohl zu Anfertigung schnell zündender Platinschwämme eigne, und dass man bei alle den Schwämmen, die in etwas niedriger Temperatur das Knallgas entweder gar nicht, oder doch nur höchst selten entzünden, sicher auf das Vorhandensein eines oder des andern fremdartigen Metalles darin schliessen könne. Nicht minder bekannt ist ferner, dass die vom Hrn. Prof. Doebereiner zu eudiometrischen Versuchen empfohlenen, überaus zweckmässigen, sogenannten Platinthonkügelchen, wenn solche (besonders erwärmt) anhaltend von Quecksilber benetzt, und nicht jedesmal nach ihrem Gebrauche wiederum frisch ausgeglüht werden, ihren Dienst völlig versagen. Mit meinem, durch Erhitzung des Platinamalgams gewonnenen, noch über $^1/_{13}$ Quecksilber enthaltenden Präparate verhält es sich jedoch, wie ich sogleich zeigen werde, ganz anders. Bringt man nämlich Platinamalgam, welches zuvor in ein kleines unbedecktes Uhrglas geschüttet wurde, vorsichtig, am besten im Freien, über einer gewöhnlichen Spirituslampe zum Sieden, so bläht sich dasselbe fast zu seinem doppelten Umfange auf, wird, nachdem ein grosser Theil Quecksilber in Dämpfen davongegangen, immer dickflüssiger, und erscheint endlich als eine dunkelgraue fest zusammenhängende Masse. Entfernt man diese vom Feuer, pulverisirt sie gehörig mittelst eines Glasspatels und setzt sie sodann von neuem der Flamme einer Spirituslampe aus, so gewinnt man zuletzt ein schwarzes, glanzloses Pulver, welches sich, wie lange man es auch in einem unbedeckten Uhrglase der Flamme einer gewöhnlichen Spirituslampe aussetzen mag, nicht im mindesten verändert *), und bei dem eben genannten grossen Gehalte an Quecksilber dennoch alle die

telst Zink erhaltene Präparat, höchst fein zertheiltes, rein metallisches Platin.

*) Gold- und Silberamalgam bieten, wie bekanntlich, andere Resultate dar, deren ich weiter hinten noch in der Kürze Erwähnung thun werde.

bisher an dem Platinmohr oder Platinschwarz wahrgenommenen Eigenschaften in einem ausgezeichneten Grade besitzt. Soll es diese Eigenschaften zeigen, so ist jedoch unumgänglich nöthig, dasselbe nochmals und zwar zu *wiederholten Malen* viele Stunden hindurch in concentrirter Salpetersäure zu kochen, mit destillirtem Wasser gehörig abzuspülen, und auf einem Uhrglase über der Spiritusflamme zu trocknen.

Wie hartnäckig überhaupt in diesem schwarzen Pulver das Quecksilber vom Platin zurückgehalten wird, ersieht man aus Folgendem. Eine Quantität des in einem unbedeckten Uhrglase über der Flamme einer gewöhnlichen Spirituslampe gewonnenen schwarzen Pulvers kochte ich, nachdem dasselbe bereits eine ganz schwarze Farbe angenommen und überdiess noch eine Stunde lang in dem Uhrglase der Spiritusflamme ausgesetzt gewesen war, 24 Stunden in Salpetersäure von 1,205 sp. Gew., welche ich jedesmal, nachdem sie eine Zeit lang im Sieden erhalten worden war, abgoss und mit frischer Säure vertauschte. Die zuletzt von dem Pulver abgegossene Säure prüfte ich durch Schwefelwasserstoffgas auf Quecksilber, welches sich auch nach einiger Zeit durch einen kaum bemerkbaren Niederschlag zu erkennen gab*). Das schwarze glanzlose Pulver hatte nach dieser lange andauernden Behandlung mit Salpetersäure seine Farbe nicht im mindesten verändert, entzündete bei 5° R. augenblicklich das in atmosphärischer Luft darauf geleitete Hydrogen, erglühte überaus schnell, wenn es bei + 14° R. mit 80 p. C. Alkohol schwach benetzt ward, und verwandelte dabei den Alkohol in Essigsäure**). Setzte ich das Pulver in

*) Möglich, dass durch noch länger fortgestztes Digeriren mit Salpetersäure auch der geringste Theil Quecksilber aus dem Pulver werde entfernt werden können. Sobald ich in den Besitz einer grössern Quantität Platins und Natriums komme, werde ich nicht ermangeln, hierüber fernere Versuche anzustellen. Gelingt es, woran ich kaum zweifle, mittelst Salpetersäure alles Quecksilber aus dem Pulver, unbeschadet der schwarzen Farbe des letztern, zu entfernen, so dürfte diess die Ansicht, dass sogenanntes Platinschwarz oder Platinrohr weiter nichts als überaus fein zertheiltes metallisches Platin sei, nur noch mehr bestätigen.

**) Der von Alkohol nicht benetzte, ins Glühen gekommene Theil des Pulvers ward, gerade wie das vom Herrn Prof. Liebig dargestellte Platinschwarz, nach dem Erkalten durch wiederholte Benetzung

einer an dem einen Ende zugeschmolzenen, 2 Fuss langen Glasröhre der Rothglühhitze des Glases aus, so ward alles vom Platin noch zurückgehaltene Quecksilber verflüchtigt, sammelte sich in zarten Tröpfchen an der Innenseite der unerwärmt gebliebenen Röhre, und liess eine graue, wenig poröse Platinmasse, die ihrer zusammengesinterten Oberfläche wegen nicht wohl geeignet war, Knallgas zu entzünden, zurück. Das schwarze, 24 Stunden mit Salpetersäure behandelte Pulver bestand aus 0,923 Platin und 0,077 Quecksilber, und ward von kalter Salpetersäure nicht im mindesten angegriffen, wohl aber in erwärmter zu einer gelben, klaren Flüssigkeit, zu Platinchlorid, aus welchem ich durch Zusatz von Salmiakwasser vollkommen reinen Platinsalmiak erhielt, aufgelöst, während einige grau gelbliche Flöckchen, die jedoch zu einer vollständigen Prüfung nicht wohl genügten (wahrscheinlich aber aus Quecksilberchlorür bestanden), unaufgelöst auf dem Boden des Glasgefässes zurückblieben.

Setzt man das Platinamalgam nicht erst der Flamme einer Spirituslampe aus; sondern digerirt es sogleich mit concentrirter Salpetersäure, welche man von Zeit zu Zeit abgiesst und mit frischer Säure vertauscht, so erhält man endlich nach Verlauf von einigen Stunden ebenfalls ein schwarzes Pulver, in welchem man jedoch mit der Loupe ganz deutlich einzelne schwach schimmernde Pünktchen reinen Platins wahrnimmt, und welches, sonderbar genug, mit dem so eben beschriebenen, der Flamme einer Spirituslampe ausgesetzt gewesenen, Pulver kaum eine Aehnlichkeit hat, indem dasselbe weder durch Knallgas noch durch verdunstenden Alkohol bei mittlerer Temperatur in's Glühen geräth, Erwärmt man es jedoch ein wenig und setzt es alsdann in atmosphärischer Luft dem Hydrogengasstrome aus, so erglüht es unter Knistern und Funkensprühen, und ist der Gasstrom stark genug, so entzündet es denselben, während es in ein ziemlich rauh anzufühlendes, der Farbe nach dem Platinschwamme ähnelndes Pulver, das unter dem Polirstahle reinen Metallglanz annimmt, verwandelt wird.

Mittelst Baryum- und Strontiumamalgam stellte ich gleichfalls Platinamalgam leicht dar.

mit Alkohol nicht wieder glühend, indem derselbe in den minder porösen Zustand des Platinschwammes überging.

V. Zinn-, Zink-, Wismuth-, Cadmium-, Blei-, Gold- und Silberamalgam.

Mittelst Natriumamalgam gewann ich aus einer concentrirten Lösung des *Zinnchlorürs* in Wasser ein dickflüssiges, nicht festes Zinnamalgam; aus einer concentrirten wässrigen Lösung des *schwefelsauren Zinks*, ein dickflüssiges, gleichfalls nicht festes Zinkamalgam. Befeuchtete ich das in Wasser schwerlösliche *basische salpetersaure Wismuth* mit Wasser, dass es einem dickflüssigen Breie glich und brachte dazu Natriumamalgam, so erhielt ich ein sehr dickflüssiges Wismuthamalgam, bei dessen Bildung Hydrogen entwich und ein Theil Wismuth ausserdem als ein schwärzliches Pulver reducirt wurde. Aus dem *sauren salpetersauren Wismuth* liess sich das Amalgam ebenfalls darstellen, während gleichzeitig etwas basisches salpetersaures Wismuthoxyd in weissen Flocken ausgeschieden ward. Aus einer concentrirten Lösung *schwefelsauren Cadmiums* gewann ich Cadmium- und aus einer gesättigten *Bleizuckerlösung* Bleiamalgam. Das aus einer ziemlich concentrirten Lösung des *Goldchlorids* in Wasser mittelst Natriumamalgam dargestellte Goldamalgam hatte eine schwachgelbliche Farbe, und hinterliess nach Sublimation des Quecksilbers rein metallisches Gold in fest zusammenhängender Masse. Das aus einer concentrirten wässrigen Lösung *salpetersauren Silbers* gewonnene dickflüssige Silberamalgam hinterliess nach der ziemlich schnell erfolgenden Verflüchtigung des Quecksilbers über der Spirituslampe gleichfalls rein metallisches Silber von hellglänzender Farbe in überaus schönen moosähnlichen, warzenförmigen Verästlungen.

VI. Ammoniumhaltiges Kupferamalgam.

Eine Verbindung des Quecksilbers mit Kupfer und Ammonium bringt man leicht zu Stande, wenn man gleiche Theile einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol mit einer gesättigten Salmiaklösung vermischt, und hierein Natriumamalgam bringt. Das dabei entstehende, ziemlich voluminöse Amalgam erscheint meist von röthlicher, bisweilen goldgelber Farbe, und lässt sich, seiner leichten Zersetzbarkeit wegen, nicht lange unter rectificirtem Steinöle aufbewahren *).

*) Wird das rectificirte Steinöl gehörig gereinigt durch Chlorcal-

Schliesslich will ich nun noch anführen, dass mir es bis jetzt nicht hat gelingen wollen, auf eine ähnliche Weise mittelst Natriumamalgams aus einer wässrigen Lösung des schwefelsauren Mangans, des salpetersauren Kobalts, des weinsteinsauren Antimons, so wie der arsenigen Säure und Arseniksäure eine Vereinigung des Quecksilbers mit den, diesen Stoffen zum Grunde liegenden, metallischen Grundlagen einzuleiten. Die Ergebnisse meiner desshalb angestellten Versuche waren ungefähr folgende.

Brachte ich in eine concentrirte Lösung des *schwefelsauren Mangans* Natriumamalgam, so trat augenblicklich eine heftige Hydrogengasentwicklung ein, das sich ausscheidende mit Manganoxyd mechanisch gemischte schwefelsaure Natron trübte als ein schmuzig gelb grauer flockiger Niederschlag die Flüssigkeit, und um das Quecksilber lagerte sich ein feines schwärzliches Pulver, welches, abgesondert und gehörig abgespült, in concentrirter Salzsäure aufgelöst und durch Cyaneisenkalium auf Mangan geprüft, einen weissen Niederschlag gab.

Uebergoss ich mit einer nicht sehr concentrirten wässrigen Lösung des *salpetersauren Kobaltoxydes* Natriumamalgam, so trat gleichfalls, wie sich von selbst versteht, eine starke Hydrogengasentwicklung ein; die schwach weinröthliche Flüssigkeit nahm dabei nach und nach, besonders da, wo das Amalgam lag, eine grünliche, bisweilen himmelblaue Farbe an, ohne dass eine Aufnahme des Kobalts im Quecksilber erfolgt wäre.

Brachte ich Natriumamalgam unter eine nicht sehr concentrirte Lösung des *weinsteinsauren Antimons*, so wurde das Antimon in Gestalt schwarzgrauer, zarter, metallischglänzender Schuppen, welche schnell die ganze Oberfläche bedeckten, ausgeschieden. Das gleichzeitig heftig sich entwickelnde Hydrogen, von der zarten Metalldecke im Aufsteigen etwas gehemmt, zugleich letztere etwas in die Höhe hebend, brannte, als es entzündet wurde, wegen des in der Flüssigkeit fein zertheilten Antimons, mit einer sehr schönen, blendend weissen Flamme, und verbreitete einen ganz eigenthümlichen äusserst starken Geruch; entfernt ähnlich dem, welcher entsteht,

cium und durch Schütteln mit Kalium, so dürften sich diese Amalgame ohne Zweifel viel länger unzersetzt darin erhalten.

D. Red.

wenn metallisches Antimon zwischen den Fingern gerieben wird.

Arsenige Säure mit Wasser zu einem Breie angefeuchtet und mit Natriumamalgam versetzt, bewirkte, unter ziemlich starker Erhitzung des letztern, eine fast augenblickliche Ausscheidung metallischen Arseniks in Gestalt eines glänzend schmuzig schwarzbraunen Häutchens; im Quecksilber selbst aber war keine Spur von Arsenik wahrzunehmen.

Gut Beuren bei Heiligenstadt, den 22. April 1834.

III.

Ueber die Darstellung eines sehr voluminösen Ammoniumamalgams,

von

Rud. Boettger.

Neuerdings habe ich gefunden, dass nicht ein jedes Natriumamalgam geeignet ist, das von mir vor Kurzem in diesem Journale näher bezeichnete, überaus voluminöse Ammoniumamalgam hervorzurufen. Am besten gelang mir seine Darstellung, wenn ich das aus 0,01 Natrium bestehende Amalgam einige Zeit lang bei mittlerer Temperatur unter rectif. Steinöl ruhig liegen liess, bis sich aus seiner homogenen Masse ein sowohl *flüssiges*, als *festes*, aus lauter kleinen Nadeln und Spiessen bestehendes Amalgam ausgeschieden hatte. Letzteres besonders, welches sich leicht durch eine schwache Neigung des Aufbewahrungsglases von jenem flüssigen trennen liess, eignete sich, wenn es mit einer gesättigten Salmiaksolution übergossen ward, in einem vorzüglichen Grade zur Hervorrufung jenes überaus voluminösen Ammoniumamalgams.

IV.

Einiges über die Zersetzbarkeit des Ammoniumamalgams,

von

Rud. Boettger.

Im zweiten Bande der deutschen Uebersetzung von The-

nard's Chemie heisst es Seite 368, dass Ammoniumamalgam bei Berührung von Alkohol augenblicklich unter ausserordentlichem Aufbrausen zersetzt werde. Diese Angabe ist jedoch nur relativ richtig. Mein mittelst *frisch bereiteten* 0,01, Natrium enthaltenden Natriumamalgams unter Salmiakwasser erzeugtes Ammoniumamalgam hatte sich, nachdem es mit feinem Fliesspapier schnell und sorgfältig von dem ihm noch in Menge anhängenden Salmiakwasser befreit worden war, unter 80 p. C. Alkohol erst nach Verlauf von *einer*, bisweilen erst nach Verlauf von *zwei Stunden* vollständig zersetzt. Anfangs entliess es einen schwachen Gasstrom, der immer schwächer wurde und nach Verlauf von einigen Minuten gewöhnlich schon ganz aufhörte. Bediente ich mich dagegen zur Darstellung des Ammoniumamalgams des in No. 1 dieser Notizen erwähnten, in Nadeln krystallisirten Natriumamalgams, so ward jenes, mit Alkohol übergossen, *fast augenblicklich* unter heftiger Gasentwicklung zersetzt. Diese Erscheinungen mögen wohl Folge der in den verschiedenen Mischungsverhältnissen zu einander stehenden Stoffe sein.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Künstliche Feldspathkrystalle.*

Vergebens hatte sich früher Hr. Prof. Mitscherlich, bei Gelegenheit seiner interessanten Versuche über künstliche Darstellung von Mineralien, bemüht, Feldspath, oder überhaupt Thonerde und Kalisilicate durch Schmelzung krystallisirt zu erhalten. Indessen haben sich vor einiger Zeit völlig bestimmbare Krystalle von prismatischem Feldspath beim Ausblasen eines Kupferrohofens in Begleitung von zinkischen Ofenbrüchen auf der Kupferhütte in Sangerhausen gefunden, über welche Hr. Prof. Kersten in Pogg. Annalen Bd. 33. S. 337. nähere Nachricht giebt. Hr. Prof. Schweigger-Seidel, welcher sich jetzt mit Versuchen beschäftigt, den Feldspath auf nassem und trocknem Wege künstlich darzustellen, bemerkte diese Krystalle ebenfalls schon vor ¼ Jahre und wird eine quantitative Analyse derselben bekannt machen. Eine Notiz über diesen Gegenstand würde schon früher gegeben worden sein, wäre nicht eine genauere krystallographische Bestimmung, welche ein Freund übernommen hatte, bis jetzt verzögert worden.

2) *Massive Glasstangen in beliebige Stücke zu brechen,*

von

Rud. Boettger.

Obwohl man hierüber hie und da die verschiedenartigsten Vorschriften angegeben findet, so verdient doch die gegenwärtige einer ganz besondern Berücksichtigung. Wenn ich nicht irre, so war Hr. Prof. Kastner der erste, der bei Durchbohrung von Glassachen jeder Art und jeglicher Dicke die An-

wendung einer mit Terpentinöl benetzten Feile empfiehlt. Aus eigner Erfahrung kann auch ich versichern, dass man, besonders wenn es darauf ankömmt, Glasröhren oder Glasstangen in recht akurate Stücke von beliebiger Länge zu brechen, seinen Zweck durch nichts besser erreicht, als durch die Mitanwendung des *Terpentinöls*. Auf diese Weise gelang mir, Glasstangen von $1\frac{1}{2}$ Zoll Dicke, welche zu Isolatoren des Hauptconductors einer Electrisirmaschine gebraucht werden sollten, und an zwei verschiedenen, genau bezeichneten Punkten abgesprengt werden mussten, in kurzer Zeit zu zerschneiden. Zu dem Ende benetzte ich eine gute englische dreikantige Feile mit Terpentinöl, feilte damit längs des rings um die Glasstange gelegten Pappringes eine so tiefe Rinne (was, beiläufig gesagt, so leicht von Statten ging, als ob ich es mit einem Stück festen Holzes zu thun gehabt hätte), dass ein zusammengelegter, doppelter Schwefelfaden, ohne über die glatte Glasfläche hervorzuragen, bequem darin Platz fand. Diesen Schwefelfaden steckte ich, nachdem er zuvor *äusserst schwach* mit Terpentinöl benetzt worden war, an, liess ihn vollkommen ausbrennen, und die dadurch heiss gewordene Stelle der Glasstange von einem mir zur Seite stehenden Gehülfen mit einem Trinkglase voll frisch bereiteten Kochsalz- oder Salmiakwassers übergiessen, worauf die Stange, nachdem sie von mir an der eingeschnittenen Stelle gegen die Kante eines Holztisches mässig stark angerannt wurde, in zwei gleiche mit glatter Bruchfläche versehene Hälften zersprang. Von wesentlichem Vortheil hierbei ist, dass die, mit der in Terpentinöl benetzten Feile gemachte Rinne möglichst tief ausfalle, damit wo möglich die durch den angesteckten Schwefelfaden hervorgebrachte Hitze die ganze Glasmasse an der laedirten Stelle durchdringe.

Thierchemie.

I.

Entomologisch-chemische Untersuchung des Carabus auratus L. Goldschmidtkäfers und des Scarabaeus nasicornis L. Nashornkäfers,

von

E. G. Hornung, Apotheker in Aschersleben,

und

Dr. L. F. Bley, Apotheker in Bernburg.

Einleitung.

Die Käfer *(Coleoptera L. Eleutherata Fabr.)* unterscheiden sich von den übrigen Ordnungen der Insekten vorzüglich durch die zwei harten, hornartigen Vorderflügel (Flügeldecken), unter welche die zwei längeren, häutigen mit wenigen Adern durchzogenen Hinterflügel eingeknickt zurückgezogen werden und durch die freien beissenden Fresswerkzeuge. Sie unterliegen einer vollkommnen Verwandlung, d. h. aus dem Eie geht eine Larve hervor, diese verpuppt sich und aus der Puppe entwickelt sich endlich das vollkommene Insekt.

Der Aufenthalt und die Lebensart der verschiedenen Gruppen der Käfer ist häufig sehr abweichend; einige leben blos auf dem Lande, andere blos im Wasser. Die einen umschwärmen die Blumen und halten sich dort am liebsten auf, während andere die Blätter der Bäume, Sträucher und der zarten Gewächse benagen und dadurch oft grosse Verwüstungen anrichten, wie die Maikäfer, Erdflöhe etc. Andere leben in Pilzen oder im Holze, und nicht blos unter der Rinde und im faulen Holze, sondern auch im gesunden und sie richten nicht nur in den Waldungen zuweilen schreckliche Verherungen an, sondern

sie kommen auch oft erst, nachdem das Holz schon längere Zeit zu Meubeln verarbeitet worden ist, aus demselben hervor. In finstern, schmuzigen Winkeln, wie unter Steinen, Moos und in der Erde findet man ebenfalls viele. Ein Theil dieser lebt vom Raube und jagt begierig anderen kleineren Thieren, als Insekten und Würmern nach, verschmäht aber auch das Aas von grössern Thieren nicht immer, während noch andere Käfer sich fast blos vom Aase ernähren; viele suchen selbst den Koth der Thiere auf. Sonderbar aber ist es, dass, während einzelne nur auf eine gewisse Nahrung angewiesen zu sein scheinen, manche hingegen keineswegs so schwierig in ihrer Wahl sind, indem man sie eben sowohl auf Blumen, als am Aase oder im Koth der Thiere findet. Dessgleichen binden sich auch die zu einer Familie oder Gattung gehörenden Arten nicht stets an dieselbe Lebensweise, während die Arten anderer Gattungen immer nur unter denselben Verhältnissen angetroffen werden. Von den eigentlichen Wasserkäfern sind mindestens die grössern ebenfalls Raubkäfer.

Soviel Verschiedenheit in der Lebensart lässt auch manche Abweichung in ihrer chemischen Zusammensetzung erwarten, und da wir selbst bei einigen vorläufigen Prüfungen auch ein verschiedenes Verhalten beobachteten, so glaubten wir, dass eine länger fortlaufende Reihe von Arbeiten über die verschiedenen Familien und Gattungen der Käfer, die in ihrer Lebensart, ihrem Aufenthalte, durch einen sehr auffallenden Geruch u. s. w. sich merklich von andern unterscheiden, um so mehr von Interesse sein würde, als bis jetzt nur wenige einzelne Käfer, Gegenstand meist nur sehr einseitiger und unvollständiger chemischer Prüfungen gewesen sind. Diese haben wir nun zunächst mit folgenden Käferarten eröffnet:

Carabus auratus L. Pentamera. Carabidae.

Der Goldschmidt ist ein bei uns in Gärten, auf Wiesen und in Feldern im Frühjahre sehr gemeiner Käfer, der vom Raube lebt und eben sowohl andern Insekten, namentlich Maikäfern, als Regenwürmern, todten Fröschen etc. nachgeht, um die sich oft eine bedeutende Anzahl versammelt und die Beute mit grosser Gefrässigkeit verzehrt. Er verbreitet, wie die mehrsten der grössern Laufkäfer, einen starken Geruch nach Johannisbrod (*Siliqua dulcis*)

und spritzt, verfolgt oder gefangen, einen gelblichen, brennend scharfen Saft von gleichem Geruch mit bedeutender Kraft aus dem After hervor, der namentlich in den Augen einen heftigen Schmerz verursacht. In manchen Gegenden ist dieser Käfer dagegen selten.

Er ist beiläufig 11 Linien lang und 4 Linien breit und gehört zu den grössern und schönern bei uns vorkommenden Arten dieser Gattung. Oben ist er goldgrün, unten bläulichschwarz, glänzend; der Kopf zart punktirt und etwas runzlich, mit einer von der Oberlippe nach der Stirn sich verlaufenden Leiste, so dass eine vorn tiefere Grube zu beiden Seiten an dem erhabenen Aussenrande entsteht; die Kinnbacken und die Taster fuchsbraun, an der Spitze schwärzlich; die Fühler an den untern 4 Gliedern fuchsbraun und fast ganz glatt, an den oberen 7 weichhaarig und dunklerbraun. Das Brustschild ist fast herzförmig, hinten enger, vorn und hinten etwas ausgerandet, an den Seiten zugerundet, oben etwas gewölbt, in der Mitte mit einer Längsfurche, in die Quere mit vielen kleinen Strichen, in den beiden Ecken der Basis mit einer kleinen länglichen Grube versehen. Das Schildchen ist kurz, dreieckig und goldglänzend. Die Flügeldecken sind länglich, eiförmig zugespitzt, etwas breiter als das Halsschild, goldgrünglänzend mit breitem goldglänzendem Rande, gewölbt, auf jeder Flügeldecke drei erhöhete, glatte, stumpfe Rippen, die Zwischenräume sehr fein ledernarbig, am Rande stärker gehörnt, scharf, die Beine braunroth, zuweilen, wie die Füsse, dunkler.

Er variirt in der Grösse, doch sind die Männchen stets kleiner und zeichnen sich, wie überhaupt bei den grössern Laufkäfern, durch die breitern, gleichsam ausgepolsterten Fussglieder der Vorderbeine aus, die Weibchen aber durch die an der Spitze ausgeschnittenen Flügeldecken.

Geotrupes nasicornis Fabr. Scarabaeus nasicornis L. Pentamera. Lamellicorni.

Der Nashornkäfer fliegt in den Sommermonaten und findet sich häufig in aufgehäufter alter Gerberlohe, in faulen Eichbäumen und in Mistbeeten, worin die Larve lebt und oft dem Gärtner grossen Schaden zufügt. Er gehört zu den grössten bei uns heimischen Käfern und zeichnet sich durch ein gros-

ses, rückwärts gekrümmtes Horn aus, welches das Männchen auf dem Kopfe trägt.

Der ganze Käfer ist kastanienbraun, oben aber stets dunkler. Der vordere Rand des einfachen, starken, rückwärts gekrümmten Hornes auf dem Kopfe des Männchens ist ganz. Das Halsschild vorn ausgerundet, punktirt, an den Seiten etwas runzlich, oben mit einem dreizähnigen Höcker, dessen mittlerer Zahn abgekürzt ist. Das Schildchen dreieckig, hinten fast zugerundet. Die Flügeldecken kaum streifig, fein punktirt, zu jeder Seite der Nath eine deutliche Punktreihe. Die Unterseite punktirt, mit abstehenden, fuchsrothen Haaren besetzt. Die Vorderschienen breit, zum Scharren eingerichtet, mit drei starken Zähnen auf der Aussen- und einem auf der Innenseite.

In der Grösse variirt er bedeutend. Das Weibchen hat auf dem Kopfe nur ein sehr verkürztes, undeutliches, gerades Horn und das Halsschild ist vorn ausgehölt, anstatt des Höckers mit einer abgekürzten, schwachen, zahnlosen Wulst versehen.

Chemische Untersuchung.

So sehr auch in den letzten Jahren das Feld der organischen Chemie sich erweitert hat, und vorzüglich Pflanzenstoffe Gegenstand chemischer Forschungen geworden sind, so ist doch unendlich viel auf diesem Felde noch zu thun, bevor der Chemiker einen Ueberblick über die organischen Gebilde in Beziehung auf ihre Bestandtheile erhalten kann. Noch weniger angebaut aber ist das Gebiet der Thierchemie: nur weniges Einzelne ist bekannt; keine Klasse von Thierkörpern ist vollständig untersucht, von wenigen selbst nur Einzelnes. So sind aus der grossen Klasse der Insekten kaum einige Untersuchungen vorhanden; vollständig aber sind unsere Kenntnisse noch nicht über eine einzige Art, geschweige über ein ganzes Genus. Wir haben daher geglaubt, dass es nicht ohne einiges Interesse sein könnte, eine Reihe chemischer Untersuchungen über Insekten, und namentlich Käfer, vorzunehmen und erlauben uns, den Anfang damit zu machen, dass wir zunächst die Resultate der chemischen Zerlegung der eben beschriebenen Käferarten mittheilen.

Chemische Untersuchung des Carabus auratus (Goldschmidtkäfers).

Mechanische Zerlegung.

Es schien nothwendig, eine Trennung der einzelnen, ihren Massen nach ähnlichen Theile vorzunehmen, um deren Bestandtheile gesondert kennen zu lernen.

Desshalb wurden 140 Stück dieser Käfer, welche zusammen 457,50 Gran wogen, anatomisch zerlegt in folgende Theile:

A. Flügeldecken, Brust- und Kopfschilder, von grüner Farbe mit goldgelben Streifen und Goldschimmer, dem Gewichte nach 145,0 Gran.

B. Beine, von hellbrauner Farbe, mit den ins Dunkelbraune übergehenden unteren Theilen, 75,0 Gran

C. Bauchdecken, von schwarzer Farbe mit gelben Querstreifen, 105,0 Gran.

D. Eingeweide, 132,50 Gran.

Diese Käfer waren im Zeitraum von einigen Wochen gefangen und sogleich in Alkohol aufbewahrt worden, von dessen Reinheit wir uns überzeugt hatten.

Dieser *Alkohol* hatte kaum eine gering gelbe Farbe angenommen. Derselbe wurde behutsam abgedunstet und hinterliess ein Extract von schmuzigbrauner Farbe, thierischem Geruch und etwas salzigem Geschmack. Dieser geistige Auszug wurde mit Wasser behandelt, welches eine bräunliche Farbe davon annahm und nach dem Abdunsten einen durchscheinenden braunen, glänzenden Rückstand lieferte, der einen der Fleischbrühe ähnlichen Geruch und Geschmack besass, und ziemlich hygroscopisch war. In der Flamme gab er einen thierischen, leimartigen, späterhin ammoniakalischen Geruch. Im Wasser gelöst, wurde Lackmus ein wenig geröthet; Baryt gab geringe Trübung, welche Salpetersäure nicht ganz hinwegnahm, Gallustinctur starke Trübung, Silbersalpeter starke Trübung, durch Salpetersäure nicht ganz verschwindend; Platinsolution ohne Einwirkung; sauerkleesaures Ammoniak geringe Trübung.

Es schienen mir diese Eigenschaften die Annahme dieses Stoffes für Osmazom hinlänglich zu rechtfertigen.

Der vom Wasser nicht aufgenommene Antheil des kalten alkoholischen Auszugs stellte eine schmuzigweisse, feuchte

Substanz dar, die, in dünnen Lagen durchscheinend, nach dem Austrocknen bräunlich erschien, frisch etwas elastisch, nach dem Trockenwerden etwas zähe und schwer zerreiblich war. In Essigsäure, wie in Ammoniak, war der Stoff etwas löslich auch in fixen Alkalien; durch Säuren ward er in weissgelben Flocken ausgeschieden. Bei der trockenen Destillation gab er etwas Ammoniak und brandiges Oel.

Nach diesem Verhalten wird derselbe als Fibrine oder Faserstoff zu betrachten sein, welches sich dem Eiweissstoff nähert.

Nachdem wir durch diese vorläufige Prüfung einige Bestandtheile dieses Insekts kennen gelernt hatten; schritten wir zur weitern Untersuchung und liessen zuerst die

Behandlung mittelst Aether

eintreten, indem jeder einzelne der oben genannten Theile der Einwirkung dieses Menstruums ausgesetzt ward.

A. Auszug der Flügeldecken.

Nach dem Abdunsten der ätherischen Auszugsflüssigkeit blieb eine gelbbräunliche, weiche, klebrige Substanz zurück, die einen etwas bittern, harzigen Geschmack und fettähnlichen Geruch besass.

In der Flamme der Weingeistlampe schmolz dieselbe, entzündete sich unter Entwickelung eines fettig-harzigen Geruchs, hinterliess ein wenig Kohle und eine kleine Menge trockner erdiger Asche, welche an das Wasser nichts abgab, und grösstentheils aus phosphorsaurem Kalk zu bestehen schien.

Dieses ätherische Extract, trat dem Wasser, bei seiner Einwirkung in siedendem Zustande einen kleinen Antheil ab, der sich genau so verhielt, wie der oben als Osmazom bezeichnete Stoff.

Der ungelöste Rückstand wurde vom Alkohol aufgenommen; diese weingeistige Lösung erlitt durch Wasserzusatz eine milchige Trübung.

Aetherische Oele nahmen von diesem harzigen Extracte nichts auf; Aetzammoniak dagegen löste es auf, auch Aetzkali, letzteres mit röthlicher Farbe. Verdünnte Säuren zeigten keine Wirkung auf diesen Stoff, von concentrirten wurde es

verändert, namentlich durch Schwefelsäure in eine weiche, pechähnliche Masse verwandelt.

Wir dürfen diesen ätherischen Auszug also zusammengesetzt betrachten aus:

einem bräunlichen, in ätherischen Oelen unlöslichen Weichharze, mit einer Spur von Osmazom.

B. Auszug der Beine.

Derselbe war von gelber Farbe, glatt, glänzend und trokken, von bitterm Geschmack und einem fettigen, harzähnlichen Geruche. Wasser zog einen geringen Antheil Osmazom aus, der darin unlösliche Antheil zeigte sich als gelbes, in ätherischen Oelen unlösliches, Hartharz, welches bis auf seine abweichende Consistenz, die Eigenschaften des aus den Flügeln erhaltenen Harzes besass.

C. Auszug der Bauchdecken.

Farbe strohgelb, von fettigem Geschmack und Geruch, weicher ölähnlicher Consistenz. Erwärmt ging es aus seinem dickflüssigen Zustande in einen dünnflüssigen über, beim stärkern Erhitzen über der Weingeistlampe entzündete es sich, brannte mit heller Flamme, unter ammoniakalischen, wenig reizenden Dämpfen, hinterliess wenig Kohle. Als dieses Oel auf Wasser erhitzt wurde, verflüchtigte es sich nicht. In Alkohol löste es sich und wurde beim Zusatze von Wasser unter milchigter Trübung wiederum ausgeschieden.

Mit Aetzammoniak gab es eine linimentähnliche Verbindung und stellte mit Aetzkali eine Seife dar.

Aetherische Oele nahmen dasselbe auf. Chlorwasser zeigte darauf eine bleichende Wirkung. Concentrirte Schwefelsäure färbte es braunroth und verwandelte es in ein Weichharz, welches einen Pechgeruch ausstiess.

Wasser zog aus diesem fetten Oele eine Spur von Osmazom aus.

D. Auszug der Eingeweide.

Zeigte dieselben Bestandtheile, wie der von den Bauchdecken erhaltene.

Nach Einwirkung des Aethers bereiteten wir Auszüge mittelst *absoluten Alkohols.*

A. Auszug der Flügeldecken.

Er besass eine bräunliche Farbe und salbenähnliche Consistenz. Beim Erhitzen brannte derselbe mit heller Flamme ohne Russabsatz, unter Verbreitung ammoniakalisch empyreumatischen Geruchs, mit Hinterlassung einer geringen Portion Kohle, die nur eine Spur erdiger Asche gab.

Wasser zog eine kleine Menge Osmazom aus.

Der in Wasser unlösliche Antheil des Extractes war, nach der Absonderung des Osmazoms, von grünlichgelber Farbe, und fettigem mildern Geschmack, löste sich in Aether, gab mit Aetzammoniak und Aetzkali seifenartige Verbindungen, war in ätherischen Oelen nicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure gab eine grüngelbe Lösung, und liess beim Zusatz von Wasser den Stoff in Gestalt weisser Flocken fallen. — Chlorwasser bewirkte ein Bleichen des Stoffs, der als thierisches Fett anzusehen ist.

B. Der Auszug der Beine

zeigte ganz dieselbe Beschaffenheit, wie der Auszug der Flügeldecken, nur eine etwas dunklere Farbe, da die Menge des, dem thierischen Fette beigemischten Osmazoms, grösser war. Demselben ganz entsprechend verhielt sich auch

C. Der Auszug der Bauchdecken,

dessen Bestandtheile also ebenfalls thierisches Fett und Osmazom waren.

D. Auszug der Eingeweide.

Er besass eine goldgelbe Farbe, enthielt fast kein Osmazom, zeigte sonst aber ganz dieselbe Beschaffenheit, wie die aus den drei vorhergehenden Theilen, mittelst des Alkohols erhaltenen, Auszüge.

Nachdem die gedachten Theile an, in absolutem Weingeist löslichen Substanzen erschöpft waren, wurde die Einwirkung des *destillirten Wassers* versucht.

A. Auszug der Flügel.

Farbe, glänzend kaffeebraun; Geruch, nicht bemerkbar; Geschmack wenig salzig, fleischbrüheähnlich. In der Flamme verkohlend, ohne Aufblähen unter ammoniakalischem Geruch,

eine kleine Menge Kohle und endlich eine erdige Asche gebend, welche phosphorsauren Kalk enthielt. Die Lösung röthete Lackmus sehr unbedeutend. Selbige wurde von Gallustinctur gänzlich präcipitirt, eben so von salpetersaurem Quecksilber; essigsaures Blei gab wolkigen, braunen Niederschlag; Silbersalze: wolkigen, grauröthliches Präcipitat; Chlorzinn: hellisabellfarbenen Niederschlag; Gold: einen strohgelben Niederschlag; Eisenoxydsolution: schmuzig graugrünen Bodensatz. Oxalsaure Salze und Platinsolution: ohne Einwirkung.

Dieser Stoff ist als Osmazom mit geringem Gehalt von Kochsalzen zu sehen; begleitet von einer geringen Menge braunen Farbestoffes.

B. Auszug der Beine.

Der wässrige Extract dieser Theile war von sehr geringer Menge, zeigte übrigens aber ganz dieselben Bestandtheile, wie der Auszug der Flügel. Dagegen war

C. Der Auszug der Bauchdecke

mehr gelbbraun gefärbt, dazwischen schön goldglänzend und erschien im trockenen Extracte wie Gold, welches durch Eisen reducirt ist. Es gelang leider nicht, diesen geringen goldgelben Farbstoff von dem Osmazom abzuscheiden, aus welchem der Auszug übrigens bestand.

D. Der Auszug der Eingeweide

besass dieselben Eigenschaften, wie der vorstehend unter C angeführte Stoff; es war jedoch nur eine Spur jenes goldgelben Farbstoffs darin wahrzunehmen.

Nachdem diese Theile des Goldkäfers nun in vorstehender Weise an allen in Aether, Alkohol und Wasser löslichen Bestandtheilen erschöpft waren, wurde

Behandlung mit Salzsäure

versucht, wozu man auf die Unze destillirten Wassers einen Scrupel concentrirte Salzsäure nahm, und eine solche Flüssigkeit wiederum auf jeden der vier öfters genannten Körpertheile einwirken liess.

Von allen erhielt man gelbe Auszüge. Dieselben wurden auf den dritten Theil ihres Umfanges abgedunstet und mit Aetzammoniak abgestumpft, welches in allen vier Auszügen dunkle Niederschläge bewirkte, die sich, nach dem Auswaschen, im

frischen, wie im trocknen Zustande, ganz übereinstimmend zeigten.

Im Platinlöffel erhitzt gaben sie einen Leimgeruch, blähten sich auf, verkohlten und hinterliessen phosphorsauren Kalk.

Aether, Alkohol und kaltes Wasser lösten von den Niederschlägen nichts auf. Erhitzt nahm letzteres eine kleine Menge auf.

In der Solution bewirkten nur Gallustinctur und salpetersaures Quecksilber geringe schmuzig weisse Niederschläge. Aetzammoniak nahm diese Substanzen auf. Beim Zusatz von Säure bis zur Sättigung wurden flockige weisse Niederschläge erhalten. Concentrirte Schwefelsäure gab eine bräunliche Lösung, Kali gab in den verdünnten Lösungen weisse Niederschläge. Die ausgeschiedenen Substanzen dürften als verhärtetes thierisches Eiweiss anzusehen sein.

Die von den Niederschlägen, welche in den salzsauren Auszügen, mittelst Aetzammoniak, erhalten worden, abfiltrirten Flüssigkeiten gaben mit Gallustinctur reichliche Niederschläge, wurden desshalb mit demselben gefällt und die Präcipitate gut ausgesüsst. Im Feuer zeigten selbige einen starken thierischen Geruch, hinterliessen, verbrannt, eine netzförmige Kohle und eine graugelbe Asche, die phosphorsauren Kalk enthielt; Alkohol nahm den Niederschlag auf, jedoch nur in geringer Menge. Wasser zog aus demselben etwas Gerbstoff, zeigte sonst keine lösende Wirkung; concentrirte Schwefelsäure löste den Niederschlag auf und schied denselben, weder beim Zusatz von Wasser, noch von Ammoniak, aus. In Aetzammoniak war der, mit Wasser ausgewaschene, Niederschlag mit schön rother Farbe löslich. Im frischen Zustande zeigte derselbe eine klebrige Beschaffenheit, die beim Trocknen in eine spröde, schwer zerreibliche überging. Man behandelte denselben wie Alkohol, setzte der Lösung Wasser zu und filtrirte. Im Rückstande blieb Harz zurück, die Flüssigkeit gab beim Abdunsten thierischen Leim; derselbe war also durch die Verbindung mit Harz in Wasser unlöslich gewesen.

Mittelst Aetzkali

in verdünntem Zustande wurden die rückständigen Thierkörpertheile noch an löslichen Theilen erschöpft, und aus denselben nur kleine Mengen Harz erhalten.

Nach dieser Behandlung mit Aether, Alkohol, Wasser, Salzsäure und Kalilauge waren folgende Reste der einzelnen Theile zurückgeblieben:

A. Der Brust und Kopfschilder, wie der Flügeldecken, 17, 50 Gran; mithin waren von denselben 127,5 Gran gelöst, welche aus folgenden Stoffen zusammengesetzt erschienen: aus bräunlichem, in ätherischen Oelen unlöslichem Weichharz; Osmazom; festem thierischen Fett; braunem Farbstoff; Kochsalz; Harz; Eiweissstoff und Leim.

B. Der Beine 13,75 Gran; wornach also 62,75 Gr. gelöst waren, die folgende Bestandtheile haben: gelbes Hartharz, in ätherischen Oelen löslich, Osmazom, thierisches Fett, gelben Farbstoff, Kochsalz, Harz, Eiweiss und Leim.

C. Der Bauchdecken 17,5 Gran, was einen Verlust von 87,5 Gran, als in die Auflösungen übergegangen, nachweiset, bestehend aus: strohgelbem, weichem, thierischem Fette, Osmazom, goldgelbem Farbstoffe, Kochsalz, braunem Harz, Eiweiss und Leim.

D. Der Eingeweide 1,25 Gran, von welchen mithin 132,25 Gr. consumirt waren, deren Zusammensetzung sich ergab: strohgelbes, weiches, thierisches Fett, goldgelbes thierisches Fett, Osmazom, goldgelber Farbstoff, Harz, Kochsalz, Eiweissstoff und Leim.

Die Rückstände bestanden aus thierischer Faser, welche noch den grössten Theil des Farbstoffes zurückhielt; denn die Flügeldecken erschienen noch grün, wiewohl auch hie und da eine bläulich violette Färbung zeigend; die goldgelben Streifen waren meistens verschwunden. Die Beine zeigten eine blässere Farbe, wenig Glanz, die untern, früher schwärzlichen, Stellen erschienen braun.

Die Bauchdecken hatten unverändert ihre Farbe beibehalten.

Um so viel als möglich diese Farbmasse noch abzuscheiden, wurden verschiedene Versuche unternommen, die nur zum Theil ein etwas günstiges Resultat gaben. Am günstigsten zur Aufnahme der Farbstoffe zeigte sich ziemlich concentrirte wässrige *Aetzammoniakflüssigkeit.* Vermittelst dieser wurde aus den Flügeldecken ein schmuzig grün-gelb brauner Stoff

dargestellt. Kochendes Wasser zog einen Theil der grünen Substanz aus, welche, getrocknet, in dünnen Blättchen erschien; Chlorwasser schien denselben bleicher zu machen; concentrirte Schwefelsäure färbte denselben gelb. In der Weingeistflamme erhitzt, verbrannte derselbe mit ammoniakalischem Geruch, liess sich nur schwierig einäschern, und gab eine erdige Asche. Weitere Proben liess die kleine Menge des Stoffs nicht zu.

Vom Wasser ungelöst war ein gelber, beim Trocknen in dünnen Blättchen erscheinender Farbstoff zurückgeblieben, der weder in Aether, Alkohol noch Wasser sich löste und in der Flamme wie der grüne sich verhielt.

Es waren noch 15,0 Gran der Käfer übrig, welche im Platintiegel eingeäschert wurden. An Asche wurden 0,375 Gran erhalten, welche aus phosphorsaurem Kalk, kohlensaurem Kalk, phosphorsaurer Ammoniaktalkerde und ein wenig Eisenoxyd bestanden. Sowohl der Alkohol, in welchem die Käfer vor der Zerlegung aufbewahrt gewesen waren, als die Auszüge mit Wasser, zeigten eine saure Reaction, daher noch nöthig wurde, dieso freie Säure zu isoliren.

Zu diesem Zwecke wurden einige der Käfer zerrieben, und einer

Destillation

mit Wasser unterworfen, wodurch eine saure Flüssigkeit erhalten wurde, von dem bekannten eigenthümlichen Geruche der Ameisensäure. Die verdünnte saure Flüssigkeit wurde mit Kali gesättigt, dieses abgedunstet und das erhaltene Salz in eine kleine Retorte, unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure, destillirt. So ward die Säure concentrirter erhalten. Sie reducirte Quecksilber, aus der salpetersauren Lösung, beim Erhitzen, und stellte das Gold aus der Chlorgoldlösung schnell metallisch, als dünnes Häutchen, her und ist so hinlänglich als Ameisensäure charakterisirt. Diese Säure scheint in den Käfern im freien Zustande vorhanden zu sein, woraus das Nichtantreffen eines ameisensauren Salzes bei der Analyse sich erklärt. Sollte die Ameisensäure an eine Base gebunden gewesen sein, so hätte auch nothwendig eine grössere Menge Kalk, Talkerde oder Natron, oder Ammoniak in freiem Zustande, oder in kohlensaurem, angetroffen werden müssen, was nicht der Fall war.

Freilich könnte sich das Ammoniak der Analyse entzogen haben durch Verflüchtigung, allein da immer nur eine gelinde Wärme angewendet ist, so scheint auch nicht einmal die Annahme einer solchen Verflüchtigung zulässig. Es zeigt sich aber wieder erwiesen, was ich früher einmal als Vermuthung ausgesprochen habe *), dass nämlich die Ameisensäure ein in den Insekten vielfach verbreiteter Stoff sein dürfte.

Die

Resultate der Analyse,

der bessern Uebersicht wegen zusammengestellt, sind mithin folgende:

Bräunliches, in ätherischen Oelen unlösliches Weichharz.
Osmazom.
Festes, thierisches Fett.
Flüssiges, thierisches Fett.
Gelbes, in ätherischen Oelen unlösliches Hartharz.
Strohgelber Farbstoff.
Goldgelber Farbstoff.
Brauner Farbstoff.
Grüner Farbstoff.
Ameisensäure.
Salzsaures Natron.
Eiweissstoff.
Leim.
Faserstoff.
Phosphorsaurer Kalk.
Kohlensaurer Kalk?
Phosphorsaure Ammoniak-Talkerde.

Chemische Untersuchung des *Scarabaeus nasicornis* (Nashornkäfer).

Im Ganzen genommen wurde das in vorstehender Untersuchung weitläufiger beschriebene Verfahren befolgt.

Die

mechanische Zerlegung

*) Trommsdorff's Neues Journal d. Pharmacie. Bd. XXIV. Hft. 2. S. 112.

gab drei Theile, welche, ihrer Verschiedenheit wegen, jede besonders extrahirt wurden.

Die Flügeldecken, die Beine, Köpfe und Brustschilder, überhaupt alles mehr Hornartige, an Gewicht . . . . . 1025,0 Gran, betragend, von dunkelkaffeebrauner Farbe.

Die Flügel- und Bauchdecken, oder alles Häutige . . . . . 320,0 – von gelbbrauner Farbe.

Die Eingeweide, von schmuzig gelbweisser Masse . . . . . 500,0 –

in allem 1845,0 Gr. betragend, von 50 Stück dieser Käfer kommend.

Auch diese Käfer waren, nach ihrem Fange, unter Alkohol aufbewahrt worden.

Dieser Weingeist besass eine gelbe Farbe und hinterliess, nach dem Abdunsten, einen braunen, fettigen Rückstand, aus welchem Wasser einen Theil aufnahm. Der von Wasser gelöste Antheil besass, nach neuem Abdunsten, eine hellbraune Farbe, Geruch und Geschmack wie Fleischbrühe, gab vor dem Löthrohre einen leimartigen ammoniakalischen Geruch und eine etwas salzig schmeckende Asche. Die Lösung röthete Lackmus gering, wurde von Gallustinctur präcipitirt, gab mit salpetersaurem Silber starken Niederschlag, welcher in Salpetersäure sich nur zum Theil löslich zeigte. Sauerkleesaures Ammoniak gab nur geringe Trübung, eben so Baryt; Platinchlorür gab weder Niederschlag noch Trübung.

Diesem nach ist hier Osmazom mit geringen Mengen salzsaurem Natrons und schwefelsauren Kalks angezeigt.

Der in Wasser unlösliche Theil war jedoch durch die Behandlung mittelst desselben in zwei Theile geschieden worden, einen flüssigen, der als Fettaugen auf dem Wasser schwamm, und einen festen, harzigen.

Die Fettsubstanz war von gering gelber Farbe, mildem, etwas aromatischem Geschmack, osmazomähnlichem Geruch, der Consistenz des Ricinusöls, wurde über der Weingeistflamme ganz dünnflüssig, gab beim stärkern Erhitzen ammoniakalische, etwas reizende Dämpfe, brannte mit heller Flamme, hinterliess kaum eine Spur Kohle, verflüchtigte sich auf kochendem Was-

ser nicht, löste sich in Alkohol, gab beim Wasserzusatz milchigte Trübung, mit Aetzammoniak, wie mit Aetzkali seifenartige Verbindungen gebend. Chlorwasser zeigte bleichende Einwirkung. Concentrirte Schwefelsäure färbte den Stoff bräunlich; Salpetersäure stellte eine braune, harzige Masse daraus her. Nach diesem Verhalten erscheint die Substanz als weiches, thierisches Fett (Elaïn?).

Die zweite in Wasser unlösliche Substanz besass eine schmuzig weisse Farbe, wurde aber nach dem Trocknen braun, besass wenig Geruch und Geschmack, verbrannte unter ammoniakalischem Geruch, hinterliess wenig Kohle. Mit Wasser gekocht, bildete sich auf derselben ein fettiger Ueberzug. In Alkohol war sie in geringer Menge löslich, in Aetzammoniak löslich und kam in allen Stücken dem unter der vorherstehenden Abhandlung weiter beschriebenen Fibrine, oder dem, dem thierischen Eiweissstoffe ähnlichen Faserstoffe gleich.

Nach dieser vorläufigen Untersuchung des alkoholischen Auszugs wurden die vorhin gedachten einzelnen Theile zuerst mit *Schwefeläther* behandelt, und zwar zuerst

A. Die hornartigen Theile.

Der abgedunstete ätherische Auszug liess deutlich zwei verschiedene Theile wahrnehmen, einen flüssigen, fettigen, von gering gelber Farbe, und einen festen, von gelbbräunlicher Farbe.

Der erstere besass genau die oben angeführten Eigenschaften des als thierisches Fett (Elaïn?) bezeichneten Stoffes.

Der zweite feste Stoff verhielt sich wie das in der Untersuchung des Goldschmidtkäfers mehrfach erwähnte Osmazom, das jedoch keinen Kochsalzgehalt zeigte.

B. Die häutigen Theile.

Auch dieser Auszug zeigte zwei verschiedene Substanzen, die sich bei der weitern Untersuchung als thierisches Fett, und als Osmazom auswiesen.

C. Die Eingeweide.

Der daraus erhaltene Auszug war von grünlich gelber Farbe, phyllochlorähnlichem Geruche, fettigem, nicht bitterm

Geschmacke. Alkohol schien eine Trennung zu bewirken, wesshalb das Extract mit selbigem geschüttelt ward; derselbe nahm einen Theil des Extracts auf, und hinterliess beim Abdunsten wieder einen fettigen Stoff, von der Consistenz eines dicklichen Oels, grünlicher Farbe, mildem Geschmacke. In der Flamme entzündete sich der Stoff, brannte mit kleiner Flamme, stiess ammoniakalischen Rauch aus, und hinterliess keinen Rückstand. Aether, Alkohol, ätherische, wie fette Oele lösten den Stoff auf. Derselbe ist als *grünes, flüssiges, thierisches Fett* aufzustellen. Der vom Alkohol ungelöst zurückgelassene Stoff wurde der Wirkung des kochenden Wassers ausgesetzt, dasselbe nahm den Geruch und Geschmack des Phyllochlors an, wie solches bei dem aus den Pflanzen erhaltenen Phyllochlor bemerkt wird. In diesem Wasser bewirkten oxalsaures Ammoniak und salpetersaures Silber Niederschläge, zeigten also *salzsauren Kalk* an. Der vom Wasser nicht aufgenommene Theil besass eine schmuzig weisse Farbe, die Consistenz eines festen thierischen Fettes, welches nur geringe Neigung zur Seifenbildung zeigte, dagegen Löslichkeit in ätherischen Oelen — Chlorwasser zeigte wenig bleichende Wirkung. Concentrirte Schwefelsäure rothbraune Färbung, beim Zusatz von Wasser weissliche Trübung, unter Abscheidung einer fleischrothen Harzmasse. — Als *weisses, festes Thierfett* anzusehen.

Behandlung mit Alkohol.

A. Der hornartigen Theile.

Das erhaltene Extract war von brauner Farbe, salbenartiger Consistenz, fettartigem Geruch und fettigem, dabei etwas säuerlichem Geschmacke. In der Flamme floss diese Substanz dünn, unter Ausstossung eines fettigen Geruchs, es blieb wenig Kohle und kaum eine Spur einer erdigen Asche zurück. Mit Wasser behandelt, nahm dasselbe einen ansehnlichen Theil auf; darauf erschien dieser Fettstoff mit hellerer, nur gelber, Farbe, löste sich in Aether, Aetzammoniak, Aetzkali, aber nicht in ätherischen Oelen.

Ist als eigenthümliches thierisches Fett, unlöslich in ätherischen Oelen, anzusehen.

Die vom Wasser aufgenommene Substanz erschien, nach neuem Abdunsten, gelbbraun, gab einen eigenthümlich thieri-

schen, unangenehmen Geruch, beim weitern Erhitzen einen empyreumatischen Geruch, mit Hinterlassung einer kleinen Menge Kohle, die sich schwierig einäschern liess. Da dieser Stoff in der Auflösung stark sauer reagirte, so schüttelte man ihn eine Zeit lang mit Schwefeläther, um die fettigen Theile von den sauren zu trennen, was auch gelang. Die ätherische Lösung hinterliess beim Abdunsten eine Fettsubstanz, welche der eben beschriebenen glich, und also, mittelst der Säure, in Wasser löslich geworden war. Die wässrige Lösung wurde in einer kleinen Retorte destillirt, wobei das Destillat concentrirter erschien: dasselbe besass den bekannten stechenden Geruch der Ameisensäure, reducirte Gold und Quecksilber aus der Chlor- und salpetersauren Verbindung schnell, gab bei der Neutralisation mit Ammoniak und Beförderung zur Krystallisation federartige Krystalle, mit Natron rhombische Tafeln von bitterlichem Geschmacke, mit Kalk sechsseitige, gedrückte, durchsichtige Säulen, wornach es erwiesen ist, dass diese Säure nur als Ameisensäure zu betrachten ist.

Bei der Behandlung mittelst Wasser, und der Abstumpfung der sauren Flüssigkeit durch Alkalien, schied sich eine braune, pulverförmige Substanz, brauner Farbstoff, jedoch in so geringer Menge aus, dass seine weitern Eigenschaften sich nicht ermitteln liessen.

B. Der häutigen Theile.

Aus diesen Flügelhäuten &c. war durch absoluten Weingeist ein hellgelbes, fettiges Extract erhalten, von mildfettigem, etwas aromatischem Geschmack, bloss fettähnlichem Geruche. Beim Erhitzen über der Weingeistflamme floss der Stoff als dünne Flüssigkeit, brannte mit nicht russender Flamme, unter Entwickelung von Ammoniak und Hinterlassung einer geringen Portion erdiger Asche. Es wurde der Stoff mit Wasser behandelt und so in eine harzige und saure Substanz geschieden. Die saure besass die oben schon beschriebenen Eigenschaften der Ameisensäure. Der in Wasser unlösliche Theil löste sich in Aether und ätherischen Oelen, jedoch nicht in fetten, wohl aber in Alkohol, aus dem es durch Wasser in milchigten Flocken ausgeschieden wurde, ferner in Aetzammoniak mit röthlicher Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit schön olivengrüner Farbe, welche bald in eine braune überging.

C. Der Eingeweide.

Der alkoholische Auszug liess nach dem Abdunsten einen schmuzig gelbbraunen Rückstand, der bei der weitern Behandlung wiederum in Fett und Ameisensäure zerfiel.

Behandlung mit Wasser.

A. Der hornartigen Theile.

Man erhielt ein trocknes Extract, von kaffeebrauner Farbe, welches an feuchter Luft jedoch etwas weich wurde, einen ammoniakalischen Geruch und wenig bittern Geschmack besass. In der Flamme verkohlte es unter ammoniakalischem Geruch, hinterliess eine phosphorsauren Kalk haltende Asche. Die wässrige Lösung reagirte sauer. Die Bestandtheile waren Osmazom, freie Ameisensäure und etwas phosphorsaure Ammoniaktalkerde, mit ein wenig Kalk.

B. Der häutigen Theile.

Sie gab ein hellbraunes Extract, welches keine Feuchtigkeit anzog, kaum etwas sauer reagirte, und aus Osmazom, mit Spuren von Ameisensäure und phosphorsaurem Kalk bestand.

C. Der Eingeweide.

Es ward ein schmuzig weisses Extract mit braunen Rändern erhalten, von ammoniakalischem Geruch, wenig salzigem, sonst der Fleischbrühe ähnlichem Geschmacke.

Die Bestandtheile: Osmazom, mit wenig freier Ameisensäure und viel phosphorsaurer Ammoniaktalkerde und einer Spur von phosphorsaurem Kalk.

Die

Behandlung mit Salzsäure

gab aus allen drei Theilen nur verhärteten Eiweissstoff und thierischen Leim.

Die

Behandlung mit Aetzkali

gab ein braunes Harz, von keinen ausgezeichneten Eigenschaften, etwas braunen, unten näher beschriebenen Farbstoff.

Nach verschiedenen Versuchen, um den braunen durch die ganze äussere Körpermasse dieses Käfers verbreiteten Farb-

stoff zu isoliren, wozu auch ein Versuch mit Essigsäure und ein anderer mit aetzammoniakhaltigem, starkem Alkohol gehörte, fand sich auch hier starker wässriger Aetzammoniakliquor am geeignetsten. Nach dem Abdunsten und Auswaschen blieb ein glänzend braunes Pulver zurück, welches in der Flamme einen blausäureähnlichen, ammoniakalischen Geruch verbreitete, nur schwierig sich einäschern liess, eine erdige Asche gab. In Aether, wie in Alkohol, war dieser Farbstoff unlöslich, in kochendem Wasser nur in sehr geringer Menge löslich, in verdünnter Schwefelsäure löslich, in Salpetersäure in reichlicher Menge löslich, eben so in Salzsäure; Alkalien schieden es aus den sauren Lösungen nicht aus. In Aetzkali, auch in Kalk- und Barytwasser zeigte es sich gleichfalls löslich, wiewohl in letztern beiden nur in sehr kleiner Menge. Chlorwasser schien von keiner Wirkung darauf. Dieser Stoff muss als der eigenthümliche braune Farbstoff dieser Käferspecies betrachtet werden.

Einäscherung.

Einige Exemplare der Käfer wurden im Platintiegel verbrannt. Die Asche betrug aus 210,0 Gran der Käfer 6,25 Gran, welche bestand aus kohlensaurem, schwefelsaurem, phosphorsaurem Kalk, mit einer Spur salzsaurem Kalk, etwas phosphorsaurer Ammoniaktalkerde und Eisenoxyd.

Nach der eben erwähnten Erschöpfung an löslichen Theilen waren folgende Mengen der einzelnen Körpertheile zurückgeblieben:

A) der *hornartigen* 117,5; mithin waren 907,5 aufgelöst worden, die aus weichem, thierischem Fett (Elaïn?), Osmazom, festem, thierischem Fett, unlöslich in ätherischen Oelen, Ameisensäure und braunem Farbstoff, phosphorsauren, salzsauren und schwefelsauren Salzen, Harz, Leim, Eiweissstoff, und endlich einer Abänderung desselben, Fibrine und thierischer Faser bestanden.

B) der *häutigen* 35,0; demnach mussten 285,0 Gran aufgenommen sein, bestehend aus thierischem Fett, Osmazom, braunem Harz, Ameisensäure, phosphorsauren und andern Salzen, Eiweiss, Leim, braunem Farbstoff, Fibrine und thierischer Faser.

C) der Eingeweide, deren Zusammensetzung folgende war: weissgelbes, thierisches Fett, festes und flüssiges, weiches, grünes Fett, salzsaurer Kalk, wenig Ameisensäure, wenig Osmazom, phosphorsaurer Kalk- und Ammoniaktalkerde, Eiweissstoff, Leim und Faser.

Die Gegenwart freier Ameisensäure war hier zu deutlich nachgewiesen, als dass es noch einer Destillation bedurft hätte.

Zusammenstellung der Resultate.

Thierisches Fett, weisses, weiches (Elain?) und festes und weiches, grünes.
Osmazom.
Ameisensäure.
Brauner Farbstoff.
Braunes Harz.
Eiweissstoff.
Leim.
Fibrine.
Phosphorsaurer, schwefelsaurer und salzsaurer Kalk.
Phosphorsaure Ammoniaktalkerde.
Eisenoxyd.
Thierischer Faserstoff.

Merkwürdig ist in beiden Käfern die Gegenwart einer ansehnlichen Menge von Osmazom, sowie der Ameisensäure, die also weitverbreitet in den niedern Classen des Thierreichs vorzukommen scheint. Bei dem Nashornkäfer findet sie sich, frei auftretend, in allen Theilen des Körpers. Sämmtliche Farbstoffe sind eigenthümliche thierische Substanzen, welche keinen, oder doch nur einen sehr geringen Gehalt an Metalloxyden (Eisenoxyd) zeigen *).

*) Es ist zu beklagen, dass die Herren Verfasser keinen einzigen Versuch auf das Vorkommen der Harnsäure, die zunächst in den Eingeweiden aufzusuchen gewesen wäre, angestellt haben. Ob es nicht zweckmässig wäre, mit der chemischen zugleich mikroskopische Untersuchungen zu verbinden, möchten wir dem Urtheil der Herren Verfasser verdanken, deren verdienstliches Unternehmen in diesem Falle sicherlich noch ungemein grössern Anklang finden würde.

D. Red.

(Nachträgliche Bemerkung aus einem Schreiben des Herrn Dr. Bley, vom 6. Jan. 1835.)

Bei der Destillation des *Carabus auratus*, behufs der Säuredarstellung, fand ich Spuren eines ätherischen Oeles, von durchdringend starkem, eigenthümlichen Geruche, welcher dem Geruche des frischen Käfers entsprechend gefunden wurde. Leider erlaubte die zu Gebote stehende kleine Menge dieser Thierkörper nicht, eine besondre Destillation zur Ausscheidung des ätherischen Oeles anzustellen, welche wir uns daher bis zum künftigen Sommer vorbehalten.

II.

Chemische Untersuchung der Krebssteine,

von

H. Ph. Dulk,
in Königsberg.

Die Krebssteine sind bis jetzt einer besondern Untersuchung nicht unterworfen worden, ohne Zweifel, weil eine solche wenig Interesse zu gewähren schien, und sich bei ihnen eine ähnliche Zusammensetzung, wie sie bei den Krebsschalen und den Krebsscheren gefunden worden war, annehmen liess. Wenn jedoch Herr Prof. v. Bär, jetziger Akademiker in Petersburg, aus physiologischen Gründen, die von ihm in einem Aufsatze in dem Archiv für Physiologie von Johannes Müller entwickelt worden sind, die Krebssteine für Speichelsteine erklärte, und mich aufforderte, eine chemische Untersuchung derselben vorzunehmen, so erschien eine solche hinlänglich gerechtfertiget, machte aber zugleich eine besondere Berücksichtigung der in den Krebssteinen enthaltenen organischen Bestandtheile nothwendig.

3,255 Gr. Krebssteine, die in ganz gelinder Wärme getrocknet worden waren, wurden mit destillirtem Wasser übergossen, wobei sich sehr bald die Krebssteine mit vielen Luftbläschen bedeckten. Das Ganze wurde gelinde in der Wärme

eines Stubenofens digerirt, und diess mit einer frischen Quantität Wasser wiederholt. Die rückständigen Krebssteine wurden dann wiederholt mit Wasser ausgekocht, die erhaltenen Fluida zusammengegeben, und in ganz gelinder Wärme zur Trockne abgedampft. Die wieder getrockneten Krebssteine wogen jetzt 2,883 Gr., so dass sie also 0,372 Gr. auflöslicher Bestandtheile an das Wasser abgegeben hatten. Der durch Abdampfen der wässrigen Flüssigkeiten erhaltene trockne Rückstand wurde mit Alkohol von 0,845 spec. Gew. macerirt, und diess noch einmal wiederholt. Das von dem Alkohol Aufgenommene bestand in Fleischextract mit einer Spur Chlornatrium. Der unaufgelöst gebliebene Rückstand schien in dem aufgegossenen Wasser sich nicht gänzlich auflösen zu wollen; es wurde daher das Ganze über der Weingeistlampe bis zum Sieden erhitzt, wobei Eiweiss coagulirte, welches auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, ausgewaschen und getrocknet 0,032 Gr. wog. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit reagirte ziemlich stark alkalisch, indem geröthetes Lackmuspapier sogleich eine blaue Farbe annahm; sie wurde mit Essigsäure versetzt, in gelinder Wärme zur Trockne abgedampft, und der Rückstand wieder mit Alkohol ausgezogen, welcher essigsaures Natron auflöste. Die vom Weingeiste unaufgelöst zurückgelassene Substanz gab mit Wasser eine sehr merklich schleimige Auflösung, die auch beim Kochen völlig klar blieb. Diese Auflösung wurde weder von starken Säuren, noch von Galläpfelaufguss, noch von Quecksilberchlorid im mindesten getrübt; basisch essigsaures Bleioxyd brachte zwar eine geringe Trübung hervor, die durch ein Paar Tropfen Essigsäure wieder aufgehoben wurde, indessen wurde auch das zu den Versuchen angewandte destillirte Wasser, als es der Prüfung unterworfen wurde, was freilich vorher hätte geschehen sollen, durch das erwähnte Salz getrübt. Dem eben angegebenen Verhalten zufolge muss diese thierische Substanz für Speichelstoff erklärt werden, denn sie verhält sich, bis auf die dem angewandten Wasser zuzuschreibende Trübung durch basisch essigsaures Bleioxyd, wie der von Berzelius aus dem Speichel dargestellte eigenthümliche Stoff.

Die ihrer in Wasser auflöslichen Theile beraubten Krebssteine wurden wieder mit Wasser übergossen, nach und nach

Salpetersäure zugesetzt, und die Einwirkung der letztern auf die ersteren durch gelinde Wärme unterstützt. Es wurde hierbei sowohl ein grosser Ueberschuss von Säure, als auch starke Wärme vermieden, damit nicht die in den Krebssteinen noch vorhandene, als Bindemittel dienende thierische Substanz eine chemische Veränderung erleiden möchte. Die Auflösung der unorganischen Bestandtheile der Krebssteine erfolgte vollständig, und es blieb der thierische Bestandtheil derselben als eine im feuchten Zustande bis auf einige kleine Theilchen durchsichtige, klare, ins Grünlichgelbe neigende, gleichsam knorpliche Substanz zurück, die beim Trocknen ihre Durchsichtigkeit ganz einbüsste, scharf getrocknet hart und brüchig wurde, und 0,141 Gr. wog. In destillirtem Wasser über eine Stunde lang gekocht, wurde sie weder weich noch durchsichtig, und das davon abfiltrirte Wasser hatte keine schleimige Consistenz angenommen, und es wurde von frisch bereitetem Galläpfelaufguss nicht gefällt. Essigsäure wirkte nicht ein, machte die Substanz, selbst bei anhaltendem Kochen, damit nicht durchscheinend, löste auch nichts auf. Chlorwasserstoffsäure, kalt aufgegossen, wirkte wenig, Schwefelsäure löste aber die Substanz schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft in einiger Zeit vollständig auf. Diese mit Wasser verdünnte und klar filtrirte schwefelsaure Auflösung wurde von kohlensaurem Natron und auch von Kaliumeisencyanür nicht gefällt, von letzterem Reagens jedoch schön hellblau gefärbt, gab aber mit Galläpfelaufguss einen Niederschlag. Die als Bindemittel in den Krebssteinen dienende thierische Substanz kommt also in ihrem chemischen Verhalten mit den nicht leimgebenden Knorpeln, oder noch besser, mit den gleichfalls nicht leimgebenden Ligamenten nach Berzelius überein.

Die von der thierischen Knorpelsubstanz abfiltrirte salpetersaure Auflösung wurde mit Aetzammoniak in geringem Ueberschuss versetzt, wodurch ein bedeutender weisser Niederschlag entstand. Das Ganze wurde sogleich auf ein Filtrum gegeben, der hier gesammelte Niederschlag sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und gewogen; sein Gewicht war 0,660 Gr. Da dieser Niederschlag ausser phosphorsaurer Kalkerde wahrscheinlich auch phosphorsaure Ammoniak-Talkerde enthielt, so wurde er, um beide Erdsalze abgesondert zu bestimmen, in Chlorwas-

serstoffsäure aufgelöst, der sauren Auflösung Schwefelsäure und dann Alkohol zugesetzt, und der hierdurch gefällte Niederschlag hierauf mit einem so weit verdünnten Weingeiste, dass er eine gewöhnliche Auflösung der schwefelsausen Talkerde nicht mehr trübte, ausgewaschen, bis er nichts mehr auflöste. Die erhaltenen Fluida wurden hierauf zur Verflüchtigung des Weingeistes erwärmt und durch Abdampfen concentrirt, worauf durch phosphorsaures Natron und Ammoniak die Talkerde als basisch phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gefällt wurde; ihr Gewicht betrug 0,095 Gr., welches 0,042 Gr. neutraler phosphorsaurer Talkerde entspricht. Die auf dem Filtrum zurückgebliebene schwefelsaure Kalkerde wog 0,698 Gr., welches 0,563 Gr. derjenigen basisch phosphorsauren Kalkerde, die in den festen thierischen Theilen vorkommt, entspricht.

Die von dem obigen aus phosphorsaurer Kalkerde und basisch-phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde bestehenden Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, die zu Boden gefallene oxalsaure Kalkerde auf einem Filtrum gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und durch gelindes Glühen, unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln, in kohlensaure Kalkerde verwandelt. Das Gewicht der letzteren betrug 2,056 Gr., und zeigt die Menge der in den Krebssteinen erhaltenen kohlensauren Kalkerde an.

Die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit wurde noch in einer Porcellanschale abgedampft, und die trockne rückständige Salzmasse in einem Tiegel geglüht, wobei das oxalsaure Ammoniak zersetzt und verflüchtigt wurde. Der geringe salzige Rückstand zeigte, in Wasser aufgenommen, eine sehr deutliche alkalische Reaction; mit Clorwasserstoffsäure übersättigt, scharf getrocknet und gelinde geglüht, wurde das Gewicht des Rückstandes 0,050 Gr. gefunden. Etwas davon in die Flamme des Löthrohrs gebracht, ertheilte derselben eine entschieden gelbe Farbe; jener Rückstand wurde also, da die geringe Menge keine weitere Prüfung gestattete, für Chlornatrium genommen, welches 0,046 Gr. kohlensauren Natrons entspricht.

Nach dieser Analyse enthalten die Krebssteine

	in 3,255 Gr. oder in 100 Th.	
im Wasser auflösliche thierische Substanzen, nämlich Fleischextrakt, Eiweiss und Speichelstoff, mit Natron und etwas Chlornatrium	0,372	11,43
knorpelartige thierische Substanz, in Wasser unauflöslich	0,141	4,33
phosphorsaure Talkerde	0,042	1,30
basisch phosphorsaure Talkerde . .	0,563	17,30
kohlensaure Kalkerde	2,056	63,16
Natron, wahrscheinlich mit der knorpeligen Substanz verbunden, der es durch die Säure entzogen worden war, als kohlensaures Salz berechnet	0,046	1,41
	3,220	98,93.

III.

Chemische Untersuchung eines Mageninhalts vom Krebse,

von

H. Ph. Dulk.

Dieser Mageninhalt wurde mir gleichfalls von dem Hrn. Prof. von Bär behufs einer chemischen Untersuchung übergeben. Derselbe bildete eine braune, ungleichförmige, beim Durchrühren fasrige Masse. Dieselbe wurde in ein tarirtes Platinschälchen gegeben, und das Gläschen, in welchem jene Masse enthalten war, mit wenig destillirtem Wasser nachgespühlt. Mit Lackmuspapier geprüft zeigte sich eine zwar nicht sehr starke, jedoch deutliche Reaction auf freie Säure. Um die Natur dieser freien Säure kennen zu lernen, wurde die breiige Masse mit mehr Wasser verdünnt, auf ein Filtrum gegeben, und dieses mit etwas Wasser ausgewaschen, um die in Wasser löslichen Bestandtheile des Mageninhalts von den darin unlöslichen zu trennen. Die erhaltenen Fluida wurden in einem kleinen Retortchen über einer Weingeistlampe, deren Flamme so geleitet wurde, dass nur die Seitenwände der kleinen Retorte davon getroffen wurden, der Destillation unterworfen, und

diese unterbrochen, als ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen war. Das Destillat hatte einen faden Geruch, zeigte aber nicht die mindeste Reaction auf blaues Lackmuspapier, wogegen der Rückstand in der Retorte deutlich sauer reagirte. Dieser wurde jetzt in das Platinschälchen gegeben, und in gelinder Wärme zur Trokne abgedampft. Mit Einschluss der in Wasser unaufgelöst gebliebenen Theile ergab sich das Gewicht des Mageninhalts in wohl nicht völlig ausgetrocknetem Zustande 0,597 Gr. Der im Platinschälchen enthaltene Rückstand von den in Wasser löslichen Bestandtheilen zeigte, in wenig Wasser wieder aufgenommen, auch jetzt noch eine merkliche, wenn gleich bedeutend schwächere, saure Reaction, woraus hervorging, dass die freie Säure des Mageninhalts zwar eine flüchtige, jedoch nicht ganz leicht zu verflüchtigende Säure sein müsse. Nach der Analogie der in dem Magensafte anderer Thiere vorkommenden freien Säure musste Chlorwasserstoffsäure vermuthet werden. Um diese nachzuweisen wurde die mit Wasser erhaltene Auflösung in zwei Theile getheilt, der eine davon abgedampft, und im Platintiegel bis zur Farblosigkeit calcinirt. Der höchst geringe Rückstand gab mit Wasser eine sich völlig neutral verhaltende Auflösung, woraus folgt, dass die freie Säure keine organische gewesen sein konnte, weil bei dem Vorhandensein derselben im Ueberfluss Salze mit dieser organischen Säure vorhanden sein mussten, deren Basen nach Zerstörung der Säure durch das Feuer der Auflösung eine alkalische Reaction ertheilt haben würden. Wurde jene neutrale Auflösung mit salpetersaurer Silberauflösung versetzt, so entstand nicht blos Trübung, sondern ein starker, weisser, käsigter Niederschlag, der nicht von Salpetersäure, wohl aber leicht und völlig von Aetzammoniak aufgelöst wurde, also Chlorsilber war, und die Gegenwart von Chlormetallen in der Auflösung nachwies. Da die geringe Quantität der andern Hälfte nicht gestattete, nach der Neutralisation mit Kali durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd aus dem Mehrbetrage des gefällten Chlorsilbers die freie Säure als Chlorwasserstoffsäure nachzuweisen, ein nach Verhältniss reicher Gehalt an gebundenem Chlor aber schon in der ersten Hälfte sich zu erkennen gegeben hatte, auch hier bei einer kleinen Probe sich sogleich zu erkennen gab, so wurde sie mit oxalsaurem Ammoniak versetzt,

worauf sogleich eine sehr deutliche Trübung entstand, die sich in der Ruhe durch einen Niederschlag aufhellte. Die hierdurch angezeigte Kalkerde wurde auch aus der ersteren Hälfte der Auflösung niedergeschlagen, und beide auf einem Filtrum gesammelt.

Der beim Auswaschen mit destillirtem Wasser auf dem Filtrum unaufgelöst gebliebene Antheil des Mageninhalts wurde in einen Platintiegel gegeben und hier mit Salpetersäure betröpfelt, wodurch ein nach Verhältniss der Masse starkes Aufbrausen entstand. Die Masse wurde jetzt geglüht bis der Rückstand völlig weiss war. Dieser war in Wasser unauflöslich, wurde aber von zugesetzter Salpetersäure vollständig aufgelöst. Die Auflösung mit Aetzammoniak übersättigt liess einen flockigen Niederschlag ausscheiden, welcher auf einem Filtrum gesammelt und mit Aetzkalilauge übergossen wurde, worin er sich zum Theil auflöste, so dass aus der abgetröpfelten Flüssigkeit durch Salmiaklösung Thonerde gefällt wurde; der unaufgelöst gebliebene, geringe Theil des Niederschlags war hellbraun gefärbt, und mochte phosphorsaure Kalkerde und Talkerde mit etwas Eisenoxyd sein. Die von dem durch Aetzammoniak gefällten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit liess, mit oxalsaurem Ammoniak versetzt, oxalsaure Kalkerde ausscheiden, welche, auf dem hierzu gebrauchten Filtrum gesammelt, ausgewaschen, mit dem Filtrum getrocknet, verbrannt, eingeäschert und stark geglüht, einen Rückstand von 0,003 Gr. reiner Kalkerde gab, die 0,005 Gr. kohlensaurer Kalkerde entspricht, von der jedoch ein Theil als Chlorcalcium vorhanden gewesen war.

Bei dieser chemischen Untersuchung kam es hauptsächlich nur darauf an, über das Vorkommen von Kalkerde in dem Mageninhalte des Krebses Gewissheit zu erlangen; indem nach Hrn. v. Bär die Krebssteine zu einer bestimmten Zeit in den Magen gelangen, und hier in den Nahrungssaft übergehen müssen, um zur Zeit der Häutung das Materiale zur Bildung der neuen Schale herzugeben. Auf welche Weise die Krebssteine in den Magen gelangen können, ist von dem Hrn. v. Bär in der von Hrn. Prof. Johannes Müller redigirten Zeitschrift für Physiologie erörtert worden; hier kam es nur darauf an, diese merkwürdige physiologische Thatsache auch auf chemischem Wege zu erhärten, und dieser Zweck ist erreicht

worden. Die in dem Mageninhalte gefundene freie Säure muss als Chlorwasserstoffsäure angenommen werden, da sich unter den in Wasser auflöslichen Bestandtheilen eine so bedeutende Menge Chlorcalcium findet. Die Gegenwart von freier Salzsäure neben kohlensaurer Kalkerde in dem Magensafte hat aber nicht nur nicht etwas Auffallendes, sondern sie ist nothwendig, wenn sich die unorganischen Bestandtheile des Mageninhaltes, kohlensaure und phosphorsaure Kalkerde, nach und nach auflösen, die sich in Chlorcalcium verwandeln sollen. Dass die Aussonderung von freier Chlorwasserstoffsäure auf der innern Magenhaut der Thiere in dem Maasse zunimmt, in welchem Substanzen im Magen sich finden, welche zu ihrer Auflösung die Gegenwart von freier Säure erfordern, ist bekannt. Die Menge der im Mageninhalte des Krebses aus der Häutungs-Periode gefundenen Kalkerde ist bedeutend, denn sie beträgt, wenn wir sie als kohlensaure Kalkerde in Rechnung bringen, fast 1 Procent der festen Theile. Die Thonerde kann wohl nur als zufällig mit den Nahrungsmitteln in den Magen gelangt angesehen werden.

Vegetabilische Chemie.

I.

Ueber die Auffindung des Strychnins in Vergiftungsfällen,

von

Dr. Wilibald Artus.

Es braucht wohl kaum näher erörtert zu werden, dass die qualitative Bestimmung der organischen Gifte zu den wichtigsten Forschungen der neuesten Zeit gehört. Betrachten wir das Verfahren, dessen sich die Meisten der ältern und der neuesten Zeit bedient haben, so wird es wohl einleuchtend sein, dass auch hierin eine Reform zu beginnen nothwendig wird.

Die Methode, der man sich bisher bediente, bestand lediglich darin, dass man die Flüssigkeiten, in welchen sich die fraglichen organischen Gifte und insbesondere die narcotischen Stoffe befanden, jungen Katzen, Hunden, Kaninchen u. dgl. in die Augen brachte. Waren nun in diesen, in Frage stehenden Flüssigkeiten selbige vorhanden, so erweitert sich die Pupille derselben, und mit diesem Symptome begnügte man sich, das etwaige Narcoticum in jenen Flüssigkeiten dargethan zu haben. Erwägt man aber, dass dieses Symptom nicht allein durch narcotische Stoffe, sondern auch durch andere organische Stoffe, und namentlich durch die dahin gehörigen Säuren erzeugt wird, so ist das Resultat dieses Verfahrens zweckwidrig, und es wird nie gelingen, diese Klasse von Giften mittelst dieses Verfahrens qualitativ nachzuweisen. Um nun diese bisherige Methode zu verbessern, muss man sich bemühen für jeden einzelnen Stoff Reagentien aufzufinden, vermöge welcher man den einen von den andern bestimmt unterscheiden kann. Um daher

in diesem Falle jeder möglichen Missdeutung vorzubeugen, ist es nöthig, mehrere vergleichende Versuche anzustellen, damit nicht ein Reagens für mehrere Stoffe gleichbedeutend würde, was bei vorkommenden Fällen zu mehrfältigen Irrungen Anlass geben könnte.

Zu diesem Zwecke wählte ich zum Gegenstande meiner Untersuchung das Strychnin, doch ehe ich zu meinem Resultat selbst gelange, werde ich in der Kürze die bis jetzt bekannten physicalischen und chemischen Eigenschaften desselben berühren.

Aus der langsam erkalteten alkoholischen Lösung krystallisirt es in sehr kleinen, weissen, pyramidal zugespitzten vierseitigen Prismen, bei schnellerer Verdampfung erhält man blos ein feinkörniges Pulver. Pettenkofer *) erhielt es aus den Ignatiusbohnen in büschelförmig zusammengestellten, pyramidal zugespitzten Krystallen. Bei gelinder Wärme wird es unter Ausstossung vieler die Geruchsorgane stark afficirender Dämpfe, und unter Zurücklassung einer voluminösen Kohle zerstört. Der Geschmack desselben ist unerträglich bitter und sein Nachgeschmack mit dem der Metallsalze zu vergleichen, auf die Geruchsorgane verhält es sich indifferent. Obgleich es die Geschmacksorgane auf eine so energische Weise afficirt, so ist es doch beinahe in Wasser unlöslich, denn 1 Theil löst sich erst in 6667 Th. kalten und in 2500 Thl. kochenden Wassers auf; Alkohol von 985 spec. Gew. löst am meisten, absoluter hingegen äusserst wenig, eben so verhält sich Aether. Flüchtige Oele lösen eine ziemliche Quantität, fette nur sehr wenig. Aus seiner wässrigen Lösung wird es durch Baryt, Kalkwasser und Aetzammoniak als ein weisses Pulver gefällt. Concentrirte Salpetersäure färbt das im Handel vorkommende caniraminhaltige intensiv gelb, dann grüngelb, bei dem reinen hingegen machen sich diese Reactionen minder geltend. Concentr. Schwefelsäure erzeugt diese Reaction nur unter Mitwirkung von Wärme. Chlor färbt es grünlich, Jod schwach citronengelb und Brom orange. Mit den meisten Säuren verbindet es sich und bildet theils saure, theils neutrale, krystallisirbare Salze. Sämmtliche Salze sind leicht in Wasser auflöslich, in Weingeist von 0,85 spec. Gew. sind sie, ausser den essigsauren, nur

*) Fechners Repertorium der org. Chem. 1r Bd. 2te Abth. pag. 534.

wenig löslich. Die neutrale chlorwasserstoffsaure, salpetersaure und essigsaure Strychninauflösung wird durch concentrirte Salpetersäure braun gefärbt, diese Färbung verschwindet jedoch vollständig durch einen Zusatz von Zinnchlorür; hingegen die durch Erhitzen gelb gewordene Flüssigkeit wird durch Zinnchlorür nicht mehr gefärbt, enthält aber das Strychnin noch Spuren von Caniramin, so ist diese Reaction weniger deutlich. Gallussäure erzeugt einen weissen Niederschlag, welcher weder durch Chlorwasserstoffsäure noch durch Salpetersäure wohl aber von Essigsäure verschwindet. Nach Pfaff wird es zwar nicht von Gallussäure, wohl aber von Gerbesäure gefällt. Gegen Eisensalze verhält es sich ganz indifferent, wodurch es sich von Morphin unterscheidet. Jodsäure verursacht mit Strychnin erwärmt eine weinrothe Flüssigkeit, wird diese bei gelinder Wärme abgedampft, so erhält man ein weisses Salz. Chlorsäure färbt es unter Einwirkung von Wärme rosenroth. Mangansaures Kali (Chamaeleon minerale) bewirkt eine grünliche Färbung. Eine zu der Strychninauflösung zugesetzte Goldauflösung, dem Sonnenlicht ausgesetzt, verursacht nach Merk eine violette Färbung, die jedoch auch fast von allen organischen Körpern gleichfalls eintritt. Dessgleichen soll nach Duflos eine Auflösung von salpetersaurem Silber in den Auflösungen des Strychnins unter Einwirkung des Sonnenlichts eine röthliche Färbung verursachen, die gleichfalls auch ohne Strychnin eintritt. Jodkalium fällt die Auflösung des essigsauren Strychnins weiss, erwärmt man den Niederschlag mit der Flüssigkeit, so verschwindet jener, lässt man aber diese Auflösung wieder erkalten, so scheiden sich glänzende Nadeln aus, die abgeschieden und erwärmt Joddämpfe entwickeln. Nach Merk trübt anfangs Sublimatauflösung die Auflösung des essigsauren Strychnins, dann scheiden sich dünne Blättchen aus; es soll durch dieses Reagens noch $\frac{1}{300}$ Strychnin angezeigt werden.

Platinlösung soll in den Auflösungen des Strychnins einen gelben Niederschlag geben, jedoch ist dieses mehr bei dem unreinen, dem noch mit Farbstoff verbundenen der Fall. Alle diese bisher genannten Reactionen beweisen demnach nicht genau die Existenz des Strychnins in den zu untersuchenden Strychninhaltigen Flüssigkeiten, da die meisten oben genannten Reagentien, mit andern narcotischen Stoffen, diesen analoge Erscheinungen zeigen.

Doch meine vielfältigen, vergleichungsweise angestellten Untersuchungen, die ich diesem Gegenstande widmete, belehrten mich eines andern, was ich im Nachstehenden sogleich zeigen werde.

Zu diesem Ende wählte ich die Auflösung des essigsauren Strychnins, der ich einige Tropfen in destillirtem Wasser aufgelöstes Schwefelcyankalium zusetzte, wodurch augenblicklich eine Trübung der Flüssigkeit entstand, die bei der leisesten Erschütterung einen in feinen, weissen, zarten Sternchen krystallinischen Niederschlag fallen liess. Erhitzt man diese Flüssigkeit mit dem eben erwähnten Niederschlage bis 70° C. so verschwindet derselbe, lässt man dann diese entstandene Auflösung bis 17,5° C. erkalten, so scheiden sich aus der Flüssigkeit schöne, weisse, lange, seidenglänzende Nadeln aus, was ich bei andern diesen analogen, die ich unter dieselben Bedingungen brachte, nicht beobachten konnte. Dieses Reagens zeigte noch $^1/_{375}$ Strychnin in einer Flüssigkeit an.

Dieses eben beschriebene Verhalten des Schwefelcyankaliums zu dem Strychnin liess mich vermuthen, ein sicheres Reagens gefunden zu haben, vermöge dessen das Strychnin bei vorkommenden Vergiftungsfällen in dem thierischen Organismus bestimmt nachgewiesen werden kann: was sich sogleich durch Versuche, die ich an Hunden, Katzen und Kaninchen angestellt habe, bestätigen wird.

Einer ziemlich starken, alten Katze gab ich 3 Gran reines Strychnin, wovon nach einigen Minuten der Tod derselben erfolgte. Hierauf wurde die Katze geöffnet, der Oesophagus, mit dem Magen herausgenommen, zerschnitten und mit verdünnter Essigsäure, in der Wärme behandelt, die Flüssigkeit filtrirt und langsam abgedampft, der Rückstand ebenfalls wieder mit verdünnter Essigsäure behandelt, und mehreremale filtrirt, um das dieser Flüssigkeit adhaerirende Fett zu entfernen, nachdem diess geschehen, setzt man dieser Flüssigkeit eine Auflösung von Schwefelcyankalium zu, wodurch man den oben bereits angeführten Niederschlag erhält. Zur Bestätigung dessen stellte ich noch mehrere Versuche an Hunden und Kaninchen an, doch alle diese stimmten mit dem ersteren überein.

Nicht minder wichtig ist die Erforschung der Substanzen, welche die schädliche Wirkung solcher heroisch wirkender Mittel

aufheben; diess kann theils durch chemische (antidota chemica), theils durch dynamische Gegengifte (antidota dynamica) geschehen.

Erstere sind solche, welche die giftige Potenz durch chemische Wahlverwandtschaft aufheben, demnach neue Producte bilden, die dem thierischen Organismus unschädlich sind. Letztere hingegen sind solche, welche den von der giftigen Potenz erzeugten Krankheitsprocess beseitigen, indem sie, nach den Regeln der ärztlichen Kunst, den Arzneimitteln gleich angewendet werden.

Als chemischwirkende Gegengifte des Strychnins empfiehlt Doune, Brom und Jodtinctur. Recensent*) des Hünefeld'schen Lehrbuchs der policeilich gerichtlichen Chemie das Chlorbaryum, was er durch mehrere an Katzen und Kaninchen angestellte Versuchen bewährt gefunden haben will. Raspail**) erwähnt als solches Galläpfelaufguss und Thee, indem der Gerbstoff derselben mit dem Strychnin einen in Wasser unauflöslichen Niederschlag bildet. Meinen Untersuchungen zu Folge, die mich im Laufe des Märzes und Aprils dieses Jahres mit der Erforschung einer Substanz, welche die schädliche Wirkung des Strychnins aufhebt, beschäftigten, hat sich mir als das beste Gegengift der Aetzbaryt bewährt, indem dieser mit dem Strychnin ebenfalls einen in Wasser unauflöslichen Niederschlag bildet; als solches erwähne ich auch das Eiweiss, doch wirkt es weniger energisch.

II.

Ueber die Zusammensetzung des Fuselöls aus Kartoffelbranntwein,

von

J. Dumas.

(Ann. de chim. et de phys. LVI. 314.)

Es ist allgemein bekannt, dass die Korn- und Kartoffelbranntweine einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack be-

*) Jenaische allgemeine Literaturzeitung No. 159. pag. 306.

**) Raspail, System der org. Körper, übersetzt von Wolf, pag. 732.

sitzen, den man *Fusel* nennt, und schon durch viele Mittel zu entfernen gesucht hat. Das einzige Mittel, wodurch diess gelingt, ist, meines Wissens, die Rectification des Branntweins. Der eigentliche Alkohol, den man daraus gewinnt, ist rein genug, so dass er weder den unangenehmen Geschmack, noch den Geruch des Branntweins zeigt.

Es wäre ganz nutzlos, wollte ich die Meinungen, welche ehemals über die Ursachen dieses Geruches aufgestellt, aber durch neuere, bessere Beobachtungen widerlegt wurden, wiederholen. Jetzt weiss man, dass ein eigenthümliches Oel, welches sich beim Rectificiren der obengenannten Branntweine abscheidet, das wirkliche Princip ist, welches ihnen diesen unangenehmen Geruch und Geschmack mittheilt.

Scheele war der erste, der die Existenz dieses Oels im Kornbranntwein nachwies. Er fand, dass es sich beim Erkalten abscheide, und, einmal isolirt, beim Auflösen in reinem Spiritus die widrige Eigenschaft demselben mittheilen könne.

Fourcroy und Vauquelin haben gezeigt, dass dieses Oel kein Gährungsproduct sei, wie einige glaubten, sondern im Gegentheil ganz gebildet, z. B. im Gerstenkorne, vorkomme, welches, wenn es einmal gehörig mit Wasser ausgezogen sei, das Oel an den reinen Alkohol abgebe.

In der letztern Zeit ist Payen noch weiter gekommen; er hat genau das Organ bezeichnet, worin dieses Oel seinen Sitz hat, zum wenigsten in den Kartoffeln. Es ist das Stärkemehl und die Hülle des Stärkemehls allein, die diese ölige Substanz enthält.

Was die Natur dieses Oels betrifft, so sind die Gelehrten darüber nicht einig, diess lässt sich aber aus der Natur der untersuchten Producte selbst erklären.

Diejenigen, welche mit Gerstenbranntweinen operirt haben, erhielten ein krystallisirbares Oel, das sich nur schwierig verflüchtigen liess, sich mehr oder weniger beim Destilliren zersetzte, und bleibende Fettflecken auf Papier hinterliess. Es sind diess Eigenschaften, welche eher den fetten Oelen, als den flüchtigen angehören.

Pelletan, der Gelegenheit fand, das aus Kartoffelbranntwein erhaltene Oel zu untersuchen, schreibt ihm sehr abweichende Eigenschaften zu. Dieses Oel zeigte alle Eigenschaf-

ten eines ätherischen Oeles, und schien in vielen Fällen sich durch seine Reactionen dem Alkohol zu nähern.

Dieser letztere Umstand bewog mich vorzüglich, dieses Oel selbst zu studiren. Ich habe also mit aller Sorgfalt eine Probe von diesem Oele, das ich aus der Fabrik von Dubrunfaut bezogen hatte, untersucht.

Als ich das Oel erhielt, besass es eine stark röthlich gelbe Farbe und roch sehr widrig. Athmet man eine damit geschwängerte Luft längere Zeit ein, so empfindet man Ekel und eine lästige Schwere im Kopfe.

Unter den Körpern, deren Einfluss auf das Oel ich untersucht habe, ist das kohlensaure Kali derjenige, der am meisten seinen Geruch modificirt. Destillirt man es mit käuflicher Pottasche, so erlangt es einen Geruch nach Salpeteräther oder Reinette-Aepfeln.

Im rohen Zustande enthält dieses Oel, obgleich scheinbar in Wasser unlöslich, doch eine sehr grosse Menge Alkohol. Um diesen wegzuschaffen, kann man die ungleiche Flüchtigkeit dieser beiden Körper benutzen. Destillirt man also das rohe Oel gelinde, so erhält man einen Rückstand, der bei 130° oder 132° kocht, und den man für sich sammelt; hat man sorgfältig die ersten Producte weggeworfen und die mittlern Producte besonders gesammelt, so erhält man bei nochmaligem vorsichtigem Destilliren der letzteren eine neue Quantität Oel, welches bei 130° — 132° kocht.

Rectificirt man das so erhaltene Oel sorgfältig, so erhält man endlich ein gleichartiges Product, das bei 131°, 5 kocht, wasserhell, farblos ist, und einen eigenthümlichen, zum Brechen reizenden Geruch besitzt. Es besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, in solchen Verhältnissen mit einander verbunden, dass sich daraus eine Annäherung zur Familie des Alkohols und der Aetherarten ergiebt. Wahrscheinlich ist es aber blos ein Körper aus der Familie der Kampherarten oder ähnlicher ätherischer Oele.

0,268 Substanz geben 0.330 Wasser und 0.672 Kohlensäure.
0.372 id. geben 0,457 Wasser und 0.923 Kohlensäure,

woraus sich folgende Zahlen ergeben:

	I.	II.
Kohlenstoff . .	69,3	68,6
Wasserstoff . .	13,6	13.6
Sauerstoff . .	17,1	17,8
	100,0.	100,0.

Da dieses Oel sehr regelmässig kocht, so wurde die Dichtigkeit seines Dampfes, welche sich bei verschiedenen Versuchen constant zeigte, genommen. Einer dieser Versuche z. B. gab folgende Resultate:

Temperatur des Dampfes	177° C.
Barometerstand	0.764 M M.
Temperatur der Luft	14° C.
Gewichtsüberschuss des mit Dampf gefüllten Ballons, in Beziehung auf den mit Luft gefüllten Ballon	0,Gr.432.
Gehalt des Ballons	349 Cub. Centim.
Mit dem Dampf zurückbleibende Luft	0.
Gewicht eines Litre	4,089.
Dichtigkeit des Dampfes . . .	3,147.

Diese verschiedenen Resultate führen zu der Formel $C_{10} H_{12} O$; nämlich:

C_{10} . . .	382,6	68,6
H_{12} . . .	75,6	13,4
O	100,0	18,0
	557,6.	100,0.

Für die Dichtigkeit des Dampfes erhält man folgendes:

C_{10} . . .	4,2160
H_{12} . . .	0,8256
O	1,1026
	6,1442

$$\frac{6,1442}{2.} = 3,0721.$$

Jedes Volumen Dampf enthält also hier noch $C_5 H_6 O_1$, wesshalb dieses Oel zur Familie der Kampherarten gehört. Das von Pelletan untersuchte Oel enthielt noch etwas Alkohol.

III.

Ueber die Zusammensetzung des Firnisses der Indianer von Pastò,

von

Boussingault.

(Annal. de chim. et de phys. LVI. 217.)

Während meiner Reisen hörte ich oft von einem gewissen Firnisse sprechen, welchen die Pastusos auf Holz anwendeten, um es dem Wasser undurchdringlich zu machen. Mehr als einmal hatte ich Gelegenheit, den Nutzen dieser gefirnissten Holzgefässe einzusehen, in einem Lande, wo es manchmal unmöglich ist, ein Glas oder Fayence-Gefäss zu ersetzen. Auch bestehen die Hausgeräthe der Provinz *los Pastos* gewöhnlich aus Calebassen, die mit diesem Firniss überzogen sind, und dem man mittelst Orleans eine schöne rothe Farbe beigebracht hat; zuweilen auch sind diese gefirnissten Gefässe mit Zeichnungen aus Gold oder Silberblättchen bedeckt.

Zur Zeit meines Aufenthaltes zu Pastò, nachdem ich meine Untersuchungen über den Vulkan, der diese Stadt beherrscht *), beendigt hatte, bemühte ich mich, die Industrie der Pastusos zu studiren, und hierzu stand mir ein sehr schätzbarer Führer zur Seite, mein Freund Fray Jose Urban, Augustinermönch und einer der populärsten Geistlichen zu Pastò.

Pastò, in industrieller Hinsicht betrachtet, ist ein merkwürdiger Punkt; es ist die Grenze, bis zu welcher die Civilisation der Inkas nach Norden gelangt ist, derjenigen Inkas, deren Geschlecht, der Sage nach, aus dem Titicaca-See abstammt und die gesandt waren, um die wilden Horden zu civilisiren, durch Einführung des Bergbaues und des Ackerbaues. Pastò war zur Zeit der europäischen Invasion, welche der Entdeckung Amerikas folgte, noch nicht lange unter ihrem Einflusse. Seit jener Zeit machten die Indianer keine Fortschritte

*) Den 20. Januar 1834, um 7 Uhr Morgens, wurde die Stadt Pastò gänzlich durch ein Erdbeben zerstört. Eine grosse Zahl der Einwohner wurde unter ihren Ruinen verschüttet. Das Haus das ich bewohnte, und das ich, der bequemern Aussicht wegen auf den Vulcan, gewählt hatte, wurde zertrümmert.

mehr; sie blieben auf demselben Punkte stehen, wenn sie nicht gar vertilgt wurden. Man kann also nicht ohne lebhaftes Interesse bei den Indianern, welche dem europäischen Einflusse zum Theil entgangen sind, die Künste studiren, welche sie vor der Eroberung besassen, und oft, wie diess in den Anden von Quito der Fall ist, erstaunt man über die Geschicklichkeit, mit welcher sie gewisse Professionen ausüben.

Ich fand zu Pastò eine starke Anzahl von Arbeitern, welche den Firniss gebrauchten. Die Art, wie sie denselben auf die Oberfläche des Holzes befestigen, ist ziemlich eigen. Es ist diess kein flüssiger Firniss, er ist weich, sehr elastisch, und wenn er noch nicht durch Orleans gefärbt ist, so lässt er sich schwer von frisch bereitetem Kleber unterscheiden; gerade wie der Kleber lässt er sich in ausserordentlich dünne Häute ausdehnen. Ein solches Häutchen bringt der Arbeiter auf das Gefäss, welches gefirnisst werden soll. Der Firniss klebt stark an; im Anfange behält er seine Weichheit. Man kann ihn gleich nach dem Auflegen mit dem Nagel abnehmen; aber er verhärtet schnell, ohne spröde oder schuppig zu werden. Eine gefirnisste Calebasse kann siedendes Wasser enthalten, ohne verdorben zu werden; ich bemerkte aber, dass der Firniss nicht so gut der Einwirkung von Branntwein oder Aschenlauge widerstand. Der weiche, elastische Firniss, mit einem Worte, in dem Zustande, wie er sich in den Händen des Arbeiters befindet, unterscheidet sich sehr von dem rohen Firniss, welcher im Handel von Pastò vorkommt. Die Pastusos verschaffen sich den rohen Firniss durch einen Tauschhandel, den sie mit den nicht unterworfenen Indianern von Macao unterhalten. Macao liegt 7 Tagereisen im Osten der Stadt Pastò, in den Ebenen, welche ihr Wasser nach dem Amazonenfluss führen. Der Name des Baumes, der ihn erzeugt, ist unbekannt; man weiss auch nicht, ob der Firniss durch Ausschwitzen, nach Art des Gummis und der Harze, gebildet wird; letzteres jedoch ist, dem äussern Anschein des Firnisses nach zu urtheilen, das Wahrscheinlichste.

Der Firniss von Pastò ist fest, schwerer als Wasser, ohne Geschmack und Geruch. Seiner grossen Zähigkeit wegen lässt er sich nicht pülvern; sein Bruch ist glasartig. Durch Reiben wird er schwach electrisch. Etwas über 100° erhitzt, wird er elastisch, wie das Kautschuck; er springt wieder in

die Höhe, wenn man ihn auf einen harten Körper fallen lässt; beim Erkalten verliert er seine Elasticität. Er brennt mit russender Flamme, ohne jedoch so viel Rauch zu verbreiten, als die Harze. Von Schwefelsäure wird er ohne Veränderung aufgelöst; die saure Lösung wird durch Wasser gefällt. Terpentinöl löst ihn nicht auf, selbst nicht beim Kochen. Durch Erhitzen in einem fetten Oele wird er weich, elastisch, ohne sich aufzulösen. Schwefeläther zieht etwas grünes Harz aus; der Firniss schwillt darin beträchtlich auf und zeigt dieselben Erscheinungen wie das Kautschuck, wenn es mit Steinöl digerirt wird. Alkohol entzieht dem Firniss auch die grüne, harzige Substanz, welche ihn färbt, aber er löst keine Spur von Firniss auf. Durch mehrmals wiederholtes Behandeln mit heissem Alkohol kann man den rohen Firniss, wenn er, mittelst des Reibeisens, in Pulver zerrieben worden ist, rein erhalten. Er zeigt sich, wenn er noch warm und von Alkohol nass ist, als eine zitternde, schmuzigweisse Gallerte. Beim Erkalten erhärtet er so, dass man ihn zerreiben kann. Im trocknen Zustande besitzt er eine schwach grüne Farbe. Diese Substanz, wenn sie durch Behandeln mit Alkohol von ihrem grössten Gehalte an grünem Harze, wodurch sie gefärbt wird, befreit ist, betrachte ich als den reinen Firniss von Pastò. Er besitzt folgende Eigensaften: er ist unlöslich in Alkohol, Aether, Terpentinöl und fetten Oelen. In Aether schwillt er sehr auf, ohne sich darin zu lösen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist er hart und spröde, und über 100° C. wird er weich und elastisch. Aetzkali löst ihn auf, und modificirt ihn auf eine merkwürdige Weise, wie ich diess sogleich zeigen werde.

Der mit Kupferoxyd analysirte Firniss von Pastò gab folgende Resultate:

	Substanz.	Kohlensäure.	Wasser.
I.	0,296	0,766	0,266
II.	0,353	0,914	0,309
III.	0,333	0,866	0,290
IV.	0,255	0,659	0,229.

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff . .	0,716	0,718	0,719	0,715
Wasserstoff . .	0,097	0,095	0,097	0,100
Sauerstoff . .	0,187	0,187	0,184	0,185.

Aus diesen Analysen ergiebt sich die Formel: $C_{10}\ H_8\ O$

Kohlenstoff . . .	0,714
Wasserstoff . . .	0,096
Sauerstoff . . .	0,190.

Wenn wir, nach Dumas, den Kohlenwasserstoff $C_{10}\ H_8$ als ein Radical ansehen, welches im Kampher, Colophonium, der Fettsäure und Kamphersäure sich auf verschiedenen Oxydationsstufen befindet, so kommt der Firniss von Pastò zwischen das Colophonium und die Fettsäure zu stehen. Man hat demnach folgende Reihe:

$C_{40}\ H_{32}$ = Terpentinöl.
$C_{40}\ H_{32}\ O$ = Kampher, Colophonium.
$C_{40}\ H_{32}\ O_3$ = gewisse Colophonarten.
$C_{40}\ H_{32}\ O_4$ = Firniss von Pastò.
$C_{40}\ H_{32}\ O_6$ = Fettsäure.
$C_{40}\ H_{32}\ O_{10}$ = Kamphersäure.

Ich habe gesagt, dass der Firniss von Pastò sich leicht in Aetzkali auflöse. Bei Unterstützung von Wärme kann das Aetzkali so viel Firniss auflösen, dass die Masse beim Erkalten in einer seifenartigen Masse gestehet. Diese Art Seife löst sich in Wasser auf, und aus dieser Auflösung fällt Essigsäure den Firniss in einem Zustande, wo er dann demjenigen, wie ihn die Indianer zu Pastò anwenden, ganz ähnlich siehet. Er besitzt ein seidenartiges Ansehen und lässt sich, wie der Kleber, in Häutchen ausziehen. In diesem Zustande enthält er Wasser und etwas Essigsäure, der Luft ausgesetzt, bräunt er sich beim Trocknen und verliert mit dem Wasser seine Elasticität. Bei 130° schmilzt er und verliert alles Wasser und Essigsäure, welches er enthalten kann. Wieder erkaltet ist er braun, ausserordentlich zähe, in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und Terpentinöl auflöslich. Er kann einen Spiritusfirniss geben, welcher ohne Zweifel zahlreiche Anwendungen finden würde, wenn der Firniss von Pastò im Handel verbreitet wäre.

Der so modificirte Firniss scheint jedoch dieselbe Zusammensetzung zu besitzen. Zwei Analysen gaben:

	Substanz.	Kohlensäure.	Wasser.
I.	0,239	0,618	0,223
II.	0,314	0,805	0,291.

	I.	II.
Kohlenstoff	0,714	0,710
Wasserstoff	0,104	0,102
Sauerstoff	0,182	0,188.

IV.

Ueber zwei natürliche, als Gummiarten betrachtete, Producte der Vegetation,

von

GUÉRIN VARRY.*)

(Ann. de chim. et de phys. LVI. 225.)

In einer Abhandlung über die Gummiarten, welche aus den Bäumen ausschwitzen, habe ich gezeigt, dass man dieselben auf drei Hauptclassen zurückführen kann, nämlich das *Arabin*, das *Cerasin* und das *Bassorin*.

Ich habe bewiesen, dass das Cerasin, welches sich, hinsichtlich seiner Unlöslichkeit in kaltem Wasser, vom Arabin deutlich unterscheidet, sich durch längeres Liegen in siedendem Wasser in diese letztere Gummiart verwandelt, und dass diese beiden Substanzen als *isomerisch* betrachtet werden können, weil die Analyse keinen Unterschied in ihrer Elementar-Zusammensetzung nachweist.

Der Vollständigkeit wegen musste ich noch andere Substanzen, die man mit dem Namen *Gummi* belegt hat, studiren. Ich würde diese Untersuchungen schon früher der Academie mitgetheilt haben, wenn nicht neuere Versuche über das Stärkemehl, die erst kürzlich bekannt gemacht wurden, und den meinigen widersprachen, mich bewogen hätten, diese letztern nochmals durchzugehen und zu berichtigen.

Ich werde diese Arbeit in zwei Abschnitte eintheilen, wovon der erste *von dem löslichen Theile der Stärke* handeln wird, welche Raspail mit dem Namen *Gummi* bezeichnet hat;

*) Siehe auch dieses Journal II. Bd. 6. Hft. S. 382. „Ueber die Stärke". D. Red.

der zweite *von dem löslichen Theile des isländischen Mooses*, welches von verschiedenen Chemikern ebenfalls als ein *Gummi* und von Berzelius als *eine Art von Stärke* betrachtet wird.

In einer künftigen Abhandlung werde ich mich mit der Untersuchung mehrerer künstlicher Producte, die man als *verschiedene Gummiarten* betrachtet, beschäftigen.

Erster Abschnitt.

Von dem löslichen Theile der Stärke.

Einleitung. Das Stärkemehl ist seit einiger Zeit der Gegenstand einer so grossen Anzahl von Untersuchungen geworden, dass ich, bevor ich meine Versuche aus einander setzen will, mich bewogen fühle, die Geschichte der verschiedenen Arbeiten über diese Substanz kurz zu erzählen, mit Angabe der Zeit ihrer Bekanntmachung, damit die Academie im Stande sein wird, die Arbeit eines Jeden zu würdigen.

Man betrachtete lange Zeit das Stärkemehl als einen unmittelbaren Bestandtheil gewisser Pflanzensubstanzen; aber seit den Untersuchungen von Raspail (*Annales des Sciences naturelles. Décembre 1825*), wissen wir, dass das Kartoffelstärkemehl zwei Bestandtheile enthält, einen löslichen und einen unlöslichen. Dieser Naturforscher betrachtet letzteren als die Hülle des löslichen Theils, der nach ihm alle Eigenschaften des arabischen Gummis besitzt.

Caventou (*Annal. de Chimie et de Phys. Tom. XXXI.* Jahrg. 1826), ist anderer Meinung, als Raspail, und ist überzeugt, dass die Stärke ein unmittelbares, homogenes Princip ist.

Guibourt (*Annal. de Chimie et de Phys. T. XL.* Jahrg. 1829) glaubt, dass diese beiden Bestandtheile der Stärke mehr durch ihre Form als durch ihre chemische Natur verschieden sind, und in dieser Beziehung betrachtet er sie als einen einzigen, unmittelbaren Pflanzenbestandtheil.

Uebrigens haben, meines Wissens, die beiden letzten Chemiker keine Versuche angestellt, um zu sehen, ob die verschiedenen Theile der Stärke aus denselben Elementen bestehen, und ob diese in denselben Verhältnissen darin mit einander verbunden sind.

Im Jahre 1829 folgte Chevreul Raspail's Ansicht, und betrachtete die Stärke nicht mehr als einen bestimmten unmit-

telbaren Bestandtheil; jedoch wich er in so fern von ihm ab, als er den löslichen Theil der Stärke nicht als Gummi betrachtete, da derselbe keine Schleimsäure zu geben im Stande ist. Diesem zu Folge bezeichnet Chevreul in seinen *Leçons de Chimie appliquée à la teinture*, wo er von den Eigenschaften der Stärke spricht, den löslichen Theil durch *Amidine*, und den unlöslichen durch *Amidin*.

Berzelius, in seinem Lehrbuche der Chemie, Bd. III. S. 312, nimmt drei Arten von Stärke an: die *gewöhnliche Stärke*, das *Jnulin*, und die Stärke des isländischen Mooses.

Biot und Persoz (*Nouv. Annales du Muséum, T. II. 1833*) folgen zwar der Ansicht von Raspail, dass die Stärke aus zwei Körpern bestehe, betrachten aber den löslichen Theil derselben als eine reine, von Arabin verschiedene Substanz, die sie mit dem Namen *Dextrin* bezeichnen, aus dem Grunde, weil ein polarisirter Lichtstrahl beim Durchgehen durch eine feste und durchsichtige Platte von dieser Substanz, oder durch ihre wässerige Lösung, rechts abgelenkt wird.

In einem Briefe an die Academie, vom 1. April 1833, erklärte ich, dass ich verschiedene Resultate bei Versuchen über die Stärke erhalten habe; ich will davon nur folgende erwähnen:

1°. Das *Hüllen-Amidein* besitzt dieselbe Zusammensetzung, wie die Holzfaser; ein Umstand verhindert aber ihre Gleichstellung, nämlich, dass das Hüllen-Amidein durch Jod blau wird, während die Holzfaser diess nicht thut. Da es mir bis jetzt nicht gelungen ist, dem Amidein diese Eigenschaft zu nehmen, ohne es ganz umzuwandeln, so muss ich dasselbe als *mit der Holzfaser isomerisch* betrachten.

2°. Der wässerige Auszug des Stärkemehls verwandelt sich beim Abdampfen an der Luft oder beim Verdunsten im luftleeren Raume in zwei Substanzen, wovon die eine in kaltem Wasser löslich ist, und deren Eigenschaften ich beschreiben werde, die andere aber sowohl in kaltem als in heissem Wasser sich nicht löst und mit dem Hüllen-Amidein identisch ist.

In einem Briefe an die Pariser Academie, datirt vom 8. April, also acht Tage vor dem meinigen, zeigten Payen und Persoz, dass die Diastase die Eigenschaft besitze, die Körnchen des Stärkemehls platzen zu machen und das Dextrin

freizulegen, welches letztere man durch eine sorgfältig angestellte Operation erhalten könne. In diesem Schreiben wird nirgends gesagt, ob die durch dieses Verfahren ausgezogene lösliche Substanz noch andere Körper enthalte, als das Dextrin.

Kurze Zeit nach Einsendung dieses Briefes schrieben Payen und Persoz eine Abhandlung, die ich zu befragen wünschte. Ich begab mich also in das Secretariat der Academie und fand daselbst eine *erste Abhandlung über die Diastase*, worin die Chemiker nichts von Untersuchung über den löslichen Theil der Stärke sagen; ferner befragte ich drei Noten ohne Datum, welche nach einander eingeschickt worden waren, um der Abhandlung beigefügt zu werden. In der ersten dieser Noten erklären Payen und Persoz, dass die Stärke ein ätherisches Oel enthalte; in der zweiten, dass die innere Substanz der Stärke, durch Ausziehen mit Diastase dargestellt, 1° Dextrin, 2° Zucker, 3° eine dem Inulin analoge Substanz enthalte. Endlich werden in der dritten Note diese drei letzteren Substanzen untersucht.

Das Einsenden dieser Noten beweist deutlich, dass Payen und Persoz keinen Versuch über den löslichen Theil der Stärke, welcher bezwecken sollte, den Zucker und den unlöslichen Theil darin aufzusuchen, wie diess speciell in der dritten Note aus einander gesetzt wird, ihrer Abhandlung beigefügt hatten. Sie hatten sich also nur seit der Zeit, wo ich meine Resultate der Academie, in einem Briefe an dieselbe, mitgetheilt hatte, mit diesen Untersuchungen beschäftigt.

Nachdem ich nun die hauptsächlichsten der in der letzten Zeit erschienenen Arbeiten über die Stärke aus einander gesetzt habe, gehe ich zu meinem Gegenstande über.

In meiner Abhandlung über die Gummiarten habe ich gezeigt, dass, so lange man sich nur mit wenig wichtigen Eigenschaften beschäftigt, man nie dazu gelangen kann, die organischen Körper von einander zu unterscheiden und zu classificiren. Meines Erachtens ist es heutzutage zur Kenntniss einer organischen Substanz unumgänglich nothwendig, nicht allein die Elementar-Zusammensetzung derselben vorzunehmen, sondern auch zu untersuchen, ob sie sich unter denselben Umständen durch Behandlung mit verschiedenen Agentien, nimmer in denselben Körper verwandelt.

Diese Ansichten im Auge habend, führte ich vorliegende Arbeit aus. Ich befolgte im Laufe derselben ganz den Weg von Chevreul, wie er ihn in seinen *Leçons de Chimie* so vortrefflich angegeben hat.

Ich nenne *Amidin (Amidine)* den in kaltem Wasser löslichen Theil der Stärke, *Hüllen-Amidein (Amidin tégumentaire)*, den in kaltem und heissem Wasser unlöslichen, und, zur Vermeidung aller Irrungen, *lösliches Amidin (amidin soluble)* den Theil, welcher durch das Amidin in Auflösung erhalten wird und mit dem Hüllen-Amidein identisch ist.

Die Stärke, mit welcher ich meine Versuche vornahm, wurde auf gewöhnliche Weise mit destillirtem Wasser dargestellt; sie gab nachstehende Resultate bei der Analyse:

Nähere Zusammensetzung.		*Elementar-Zusammensetzung.*			
			Atome.	Berechn.
Hüllen-Amidein	2,96	Sauerstoff .	50,10 5	49,97
Im Wasser löslicher Theil	97,04	Kohlenstoff	43,64 6	43,91
	100,00.	Wasserstoff	6,26 10	6,12
			100,00.	100,00.

Obgleich diese Elementar-Zusammensetzung der Stärke mit der des Arabins übereinstimmt, so lässt sich doch, seitdem man die Stärke durch Wasser in zwei verschiedene Bestandtheile scheiden kann, keine Folgerung aus dieser Zusammensetzung auf die *Isomerie* derselben mit dem Arabin ziehen.

Jedoch ist dieses Resultat wichtig, wenn man die Analogie berücksichtigt, welche zwischen diesen beiden Substanzen Statt findet.

Fünfhundert Grammen Kartoffelstärkemehl, mit drei Litres kochendem Alkohol von 95° (nach dem Alkoholometer von Gay-Lussac) behandelt, traten an denselben Chlorophyll und einige wachsartige Substanz ab. Hundert Theile Stärke mit 800 Th. Salpetersäure von 1,34 spec. Gew. bei 10° behandelt, gaben 21,10 Th. wasserfreie Kleesäure, oder 36,81 Kleesäurehydrat, mit drei Atomen Wasser. Robiquet hat nach einer eigenthümlichen Methode von letzterer Säure mehr als die Hälfte der angewandten Stärke erhalten. 100 Th. Stärke mit 250 Th. Schwefelsäure von 66° behandelt, nach einem Verfahren, das weiter unten beschrieben werden soll, gaben

91,52 Th. wasserfreien Zucker, oder auch 115,70 Th. was serhaltigen Zucker.

Darstellung des Amidins (Amidine).

Ehe diese Darstellung vorgenommen werden konnte, ward eine genaue Kenntniss des Einflusses der Luft nnd des Wassers auf die Bestandtheile der Stärke unumgänglich nothwendig. Wegen der Verschiedenheit der Meinungen über diesen Gegenstand musste ich viele Versuche, die schon von mehreren angestellt worden waren, wiederholen und neue vornehmen.

Erster Versuch. Eine mit eingeriebenem Stöpsel versehene Litreflasche wurde mit luftfreiem Wasser gefüllt, und darein 30 Gr. Stärke gebracht, und die Flasche verschlossen. Während vierzehn Monaten, wo sie verschlossen war, veränderte die Stärke ihr Ansehn gar nicht. Nach Verlauf dieser Zeit öffnete ich die Flasche und es entwickelte sich auch nicht der mindeste Geruch. Die Substanz hatte sich also vollkommen erhalten, und das Wasser hatte keine Spur davon aufgelöst, was ich dadurch fand, dass ich die filtrirte Flüssigkeit fast bis zur Trockniss abdampfte, und ein wenig Jodwasser zugoss, wodurch nicht die geringste Farbenveränderung Statt fand. Die Temperatur des Ortes, wo ich den Versuch anstellte, überstieg nicht 16°. Um sicher zu sein, dass das Stärkemehl nicht die mindeste Veränderung erlitten hatte, analysirte ich es, und fand seine Elementar-Zusammensetzung identisch mit der, welche es vor dem Einlegen in Wasser gezeigt hatte.

Zweiter Versuch. Dreissig Grammen Stärke wurden in einer mit eingeriebenem Stöpsel verschlossenen Flasche, von 3 Litres Inhalt, eingebracht und so viel Wasser hinzugegossen, dass das Gesammtvolumen des Gemenges einen halben Litre betrug, und 2½ Litres Luft in der Flasche noch blieben. Diese Flasche blieb dieselbe Zeit und unter denselben Umständen verschlossen, wie im vorigen Versuche. Beim Oeffnen derselben war ein schwacher Geruch zu bemerken; die Flüssigkeit röthete deutlich Lackmuspapier und besass einen sauren und unangenehmen Geschmack. Die oberste Lage der Stärke war nur wenig verändert, die unterste hingegen unversehrt. Die Körnchen der ersten Lage unter dem Mikroskop betrachtet, zeigten, im Vergleich mit denen, die nicht unter Wasser gelegen hatten, eine

Ausdehnung ihrer Hülle. Als ich diesen Versuch in einer offenstehenden Schale vornahm, erhielt ich ein dem vorigen ähnliches Resultat, nur war dabei die Stärke mehr verändert, als in der Flasche.

Dieser Versuch stimmt nicht mit dem von Raspail, welcher fand, dass Stärke, durch einjähriges Liegen in reinem Wasser, beim Zutritt der Luft sich nicht verändert hatte.

Das von mir erhaltene Resultat wird durch die mir mitgetheilten Angaben eines Fabrikanten bestätigt. Letzterer versicherte mir, dass, wenn er unzerdrücktes und zuletzt gewaschenes Stärkemehl einige Zeit im Wasser liegen liess, dasselbe eine sehr merkliche Zersetzung erleide. Diese rührt von dem löslichen Theile der Stärke her; denn wir werden sogleich sehen, dass das Hüllen-Amidein, in Wasser gebracht, unter freiem Zutritt der Luft, sich selbst nach längerer Zeit nicht verändert, während der lösliche Theil der Stärke eine sehr deutliche Veränderung zeigt.

Dritter Versuch. Zehn Grammen Stärke wurden eine Stunde lang mit 800 Gr. Wasser gekocht, und in einem Cylinder an der Luft stehen gelassen. Nach Verlauf von vier und zwanzig Stunden befand sich auf dem Boden des Glases eine zitternde Lage, über welcher eine sehr klare Flüssigkeit stand. Nach fünf Tagen hatte sich diese getrübt, ohne dass man eine etwa durch Gährung hervorgebrachte Bewegung von unten nach oben hätte wahrnehmen können. Zwei Tage später ward sie milchigt; endlich, nach Verlauf von vierzehn Tagen, war sie ganz trübe und hielt einige weisse Flocken suspendirt, aber sie zeigte weder eine saure, noch eine alkalische Reaction. Nach achtmonatlichem Stehen an der Luft hatte sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine gelblichbraune, speckige Kruste *(substance couenneuse)* gebildet, welche nach dem Waschen mit vielem Wasser sich ganz neutral zeigte. Die Flüssigkeit, in welcher diese Masse sich befand, wurde abfiltrirt; sie verbreitete einen Geruch nach faulendem Käse; sie war sauer; durch Jod wurde sie rosenroth gefärbt; durch basisch essigsaures Blei und Alkohol liess sie weisse Flocken fallen. Diese Flüssigkeit, zur Trockniss abgedampft, hinterliess einen Rückstand, der wie schwach gelbliches Gummi aussah, und beim Behandeln mit Wasser sich ganz darin löste. Ich besass eine zu

geringe Quantität von dieser Substanz, als dass ich hätte den von Th. de Saussure darin aufgefundenen Zucker und Gummi nachsuchen können.

Vierter Versuch. Er wurde zu derselben Zeit, wie der vorige vorgenommen, und unterscheidet sich von ihm nur dadurch, dass ich zur Flüssigkeit zwei Grammen Alkohol setzte. Dieselbe wurde erst nach Verlaufe von vierzehn Tagen milchigt, und nach achtmonatlichem Stehen an der Luft erhielt ich dieselben Resultate, als beim vorigen Versuche.

Fünfter Versuch. Nach Guibourt löst sich die Stärke vollständig in einem Ueberschusse von siedendem Wasser, hingegen nach andern Chemikern soll sich nie Alles darin auflösen. Um zu erfahren, welche von diesen beiden Ansichten die richtige sei, machte ich folgenden Versuch:

Eine Gramme Stärke wurde hundert Stunden lang in zwei Litres Wasser im Sieden erhalten, unter stetem Nachgiessen des verdampften Wassers; nach Verlauf dieser Zeit hatten sich weisse Flocken auf dem Boden des Kochgefässes abgesetzt.

Dieser Versuch wurde nochmals wiederholt und gab dasselbe Resultat.

Diese drei letzten Versuche bestätigten Raspail's Ansicht.

Sechster Versuch. Wird zerdrücktes Stärkemehl mit kaltem Wasser gewaschen, oder nicht zerdrücktes, mit heissem Wasser behandelt, und bringt man die erkaltete Auflösung auf ein Filter, so erhält man ein vollkommen durchsichtiges Liquidum, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, keine Spur von Tegument zeigt, und, bei 72stündigem Kochen die Eigenschaft, durch Jod sich blau zu färben, nicht verliert.

Zwanzig Grammen von dieser Auflösung bei einer Temperatur, die 50° nicht überschritt, abgedampft, gaben kleine Häutchen, die in der Flüssigkeit schwammen, beim Abdampfen bis fast zur Trockniss erhielt ich eine speckige, gallertartige Kruste. Im luftleeren Raume getrocknet, hinterliess diese Substanz einen Rückstand von 0Gr.,141, welcher gelblich ist und sich gegen die gefärbten Papiere neutral verhält, vorausgesetzt, dass das Abdampfen an der Luft nicht zu lange gedauert hat; denn im entgegengesetzten Falle kann sie sauer sein.

Die 0Gr.,141 wurden mit derselben Quantität Wasser, durch welche sie früher gelöst worden waren, wieder aufgenommen,

und sie hinterliessen einen flockigen Theil, welcher bei viermaliger Behandlung mit der dreifachen Menge des zuerst angewandten Wassers, sich darin nur zum Theile auflösten. Nach jeder Behandlung bläuten sich sowohl der lösliche, als der unlösliche Theil durch Jod.

Dieses Resultat stimmt mit dem von Guibourt überein, widerspricht aber denen von Raspail und Caventou, welche fanden, dass der, im kalten Wasser lösliche Theil der Stärke seine Löslichkeit durch Abdampfen bei gelindem Feuer nicht verliere.

Da ich glaubte, dass die Auflösung des Stärkemehls sich an der Luft verändern könne, so liess ich 20 Grammen im luftleeren Raume verdunsten, nachdem ich in den Recipienten der Luftpumpe eine wasserhelle Lösung von basisch essigsaurem Blei gestellt hatte. Ich erhielt einen Rückstand von 0Gr.,140, welcher alle Eigenschaften desjenigen zeigte, den ich beim Abdampfen an der Luft erhalten hatte; es hatte sich auch nicht eine Spur von kohlensaurem Blei gebildet.

Es war auch von Wichtigkeit, zu untersuchen, wie sich eine Auflösung von Stärkemehl unter abgehaltenem Luftzutritte, bei gewöhnlicher Temperatur, verhalten würde.

Siebenter Versuch. Eine Flasche wurde genau mit Stärkelösung gefüllt, und dieselbe, nach dem Austreiben der Luft, verschlossen. Die Flüssigkeit, welche zuerst durchsichtig war, wurde, bei einer Temperatur von 20°, nach Verlauf von 60 Stunden trübe; späterhin setzte sie farblose Flocken ab, und erlangte ihre Durchsichtigkeit wieder. Nach acht Monaten, während welcher ich nicht das geringste Zeichen von Gährung bemerkt hatte, enthielt die Flüssigkeit nur eine geringe Menge von löslicher Substanz, die sich durch Jod blau färbte. Diese Flocken, mit dem 400fachen ihres Gewichts siedenden Wassers behandelt, traten an dasselbe eine Substanz ab, welche sich durch Jod bläuete, gaben aber einen Rückstand, der in einem Ueberschusse von siedendem Wasser unlöslich war.

Achter Versuch. Eine an der Luft gestandene Stärkemehllösung zeigte kein Merkmal von Gährung; sie bläuete sich durch Jod, gab aber während der ersten vier und zwanzig Stunden nicht das mindeste blaue Coagulum; aber nach sechzig Stunden bewirkte die Jodlösung die Ausscheidung von blauen

Flocken und eine blaue Färbung der Flüssigkeit. Diese Färbung verschwindet nach kürzerer oder längerer Zeit, was von der Menge von Substanz abhängt, mit der man operirt. Setzt man, wenn die Färbung verschwunden ist, eine Lösung von Jod zu, so zeigen sich wieder dieselben Erscheinungen; jedoch nach Verlaufe von vierzehn Tagen zog die Farbe in's Purpurrothe, und nach 45 Tagen gab die Flüssigkeit nicht die mindeste Färbung mehr mit Jod und war schwach sauer.

Dieser letzte Versuch bestätigt zum Theil die Ansichten von Raspail, mit Ausnahme der sauren Reaction, die letzterer nicht gefunden hat, selbst nachdem er die Stärkelösung sechs Monate lang an der Luft hatte stehen lassen. Was die blauen Gerinsel betrifft, welche dieser Naturforscher innerhalb der ersten Tage sich bilden sah, so entstehen sie nur erst nach wenigstens 24stündigem Stehen an der Luft. Diese Gerinsel sind nichts als weisse Flocken, welche sich nach Verlaufe dieser Zeit niederschlagen und durch Berührung mit Jod blau werden.

Nachdem wir nun die Einwirkung des reinen, sowohl kalten als heissen Wassers auf die Stärke mit und ohne Luftzutritt betrachtet haben, wollen wir zur Darstellung des Amidins übergehen.

Darstellung des Amidins. Einen Theil Kartoffelstärke kocht man mit 100 Thl. Wasser eine Viertelstunde lang, schüttet die Flüssigkeit in ein Gefäss zum Absetzen, wartet bis sich der grösste Theil derselben abgesetzt hat, decantirt die Flüssigkeit, filtrirt und verdampft die filtrirte Flüssigkeit unter schwachem Sieden, beinahe bis zur Syrupsconsistenz. Der Rükstand wird auf ein Tuch gebracht, dieses ausgewunden; auf diese Art bleibt das Amidin zurück, die durchlaufende Flüssigkeit wird bei eine Temperatur unter 100° zum Abdampfen gebracht. Dabei setzt sich neuerdings Amidein ab; man filtrirt wiederum und dampft nochmals ab. Diese letztere Behandlung wird viermal wiederholt, dann erhält man eine Flüssigkeit, welche, bis zur Trockniss abgedampft, einen Rückstand giebt, der in kaltem Wasser sich vollständig löst. Diese neue Lösung wird durch thierische Kohle entfärbt, gereinigt und mit Alkohol niedergeschlagen. Der Niederschlag wird auf ein Filtrum gebracht und mit Alkohol von 86° gewaschen, dann in einer mög-

lichst geringen Menge heissen Wassers aufgelöst, und die Flüssigkeit in's Wasserbad gestellt.

Ich habe mich überzeugt, dass das, auf diese Weise dargestellte, Amidin mit dem identisch ist, welches erhalten wird, wenn man den löslichen Theil der Stärke im luftleeren Raume verdunsten lässt.

Zusammensetzung und Eigenschaften des Amidins.

Nähere Zusammensetzung.		Elementar-Zusammensetzung.			
				Atome.	Berechnet.
Wasser	3,00	Sauerstoff	53,15	5	52,59
Asche	0,20	Kohlenstoff	39,72	5	40,19
Amidin	96,80	Wasserstoff	7,13	11	7,22
	100,00		100,00		100,00.

Eigenschaften des Amidins. Vollkommen getrocknet besitzt es kaum eine gelbliche Farbe; als Hydrat ist es weiss; es ist geruch- und geschmacklos. In dünnen Plättchen ist es durchsichtig, leicht pulverisirbar.

Hr. Biot erzeigte mir die Gefälligkeit, die Wirkung einer wässerigen Amidinlösung auf die polarisirten Lichtstrahlen zu untersuchen, und fand, dass dasselbe eine Ablenkung nach rechts bewirkte, die ungefähr dreimal so gross war als die beim Rohrzucker. Diese Ablenkung ist also offenbar dieselbe, als die beim Dextrin. Bei Berührung mit der Luft erhitzt, oder im luftleeren Raume, schmilzt es, bläht sich auf ohne sich zu verflüchtigen.

Kaltes Wasser löst es vollständig auf und wird dadurch sehr schleimig; heisses Wasser löst mehr auf.

In Alkohol und Schwefeläther ist es unlöslich.

Das Amidin hängt sich so fest an die Gefässe an, in welchen man seine wässerige Lösung abdampft, dass mehrmals beim Abnehmen die Glasur der Porcellanschalen sich abblätterte, obgleich ich dabei so vorsichtig als möglich zu Werke ging. Die wässerige Lösung wird nach Verlaufe von einigen Tagen sauer, und trübt sich kaum. — Kalte Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure geben mit Amidin Auflösungen, die durch Jod tief blau gefärbt werden. Schwefelsäure löst es weniger gut auf. Es löst sich in Aetzkali; wird diese Lösung durch eine Säure neutralisirt, so färbt sie sich schön violettblau mit Jod, welches die Gegenwart des

Amidins in einer wässerigen Lösung, die nur sehr wenig davon enthält, nicht anzeigt.

Bei Behandlung mit Salpetersäure giebt es Kleesäure.

100 Th. Amidin und 250 Th. Schwefelsäure von 66° geben 95,80 Th. wasserfreien Zucker.

Diese Substanz ist sehr vom Dextrin von Biot und Persoz verschieden; denn nach der Abhandlung der letzteren, besteht die wesentliche chemische Eigenschaft des Dextrins darin, dass, wenn es mit Bierhefen in Berührung gebracht wird, es damit anfängt zu gähren, was das Amidin nicht thut.

Schon vor der Einsendung meines Briefes vom verflossenen 1. April an die Akademie hatte ich, nach dem Verfahren von Biot und Persoz, Dextrin bereitet, welches mit Bierhefe in Berührung gebracht, gährte, wie sie es angeben. Da ich aber glaubte, diese Eigenschaft könne vielleicht von der Gegenwart von Zucker herrühren, so behandelte ich es mit Alkohol, und erhielt eine Substanz von zuckerigem Geschmack, die stark mit Bierhefen gährte. Der in Alkohol unlösliche Rückstand gährte nicht im mindesten mehr mit Hefen; er färbte sich sehr gut durch Jod, während nach Biot und Persoz das Dextrin dadurch nur weinrothe Färbung annimmt.

Das Dextrin ist durchaus keine reine Substanz; denn mittelst Alkohol vom Zucker befreit und in kaltes Wasser gebracht, zerfällt es in zwei Theile, in einen löslichen und einen unlöslichen. Endlich behaupten Biot und Persoz, dass das durch Säuren oder Aetzkali erhaltene Dextrin dieselbe Substanz sei, als die, welche man erhält, wenn Stärkemehl mit heissem Wasser behandelt wird; ich fand diess nicht bestätigt; denn lässt man die Stärkekörnchen in heissem Wasser platzen, so erhält man eine Auflösung, welche, abfiltrirt, durchsichtig ist, und keine Spur von Tegument zeigt. Wird diese Auflösung im Trockenapparate oder im luftleeren Raume abgedampft, so hinterlässt sie einen Rückstand, welcher einen in kaltem Wasser löslichen und einen sowohl im kalten, als in einem Ueberschusse von heissem Wasser unlöslichen Theil giebt.

Wenn das so eben Angeführte nicht genügen sollte, um darzuthun, dass das Dextrin eine unreine Substanz ist, so berufe ich mich auf das Zeugniss von Payen und Persoz,

welche in ihrer kürzlich erschienenen Abhandlung angeben, dass der, durch Platzen der Stärkekörnchen mittelst der Diastase erhaltene, lösliche Theil, drei verschiedene Substanzen enthalte:

1° Dextrin,

2° Zucker,

3° eine dem Inulin analoge Substanz.

Vom Hüllen-Amidein (amidin tégumentaire).

Nähere Zusammensetzung.		Elementar-Zusammensetzung.		Atome.	Berechnet.
Wasser . .	10,99	Sauerstoff	40,67	4	40,10
Asche . . .	1,00	Kohlenstoff	52,74	7	53,64
Hüllen-Amidein	88,01	Wasserstoff	6,59	10	6,26
	100,100				100,00.

Nach Gay-Lussac und Thénard ist die Zusammensetzung der Holzfaser, folgende:

		Atome.	Berechnet.
Sauerstoff	41,78	4	40,36
Kohlenstoff	52,33	7	53,98
Wasserstoff	5,69	9	5,661.

Aus diesen Analysen ersieht man, dass nur eine geringe Differenz zwischen der Zusammensetzung der Holzfaser und des Hüllen-Amideins Statt findet.

Eigenschaften des Hüllen-Amideins. Unter 100° getrocknet besitzt es eine etwas gelbliche Farbe, und hat das Ansehen kleiner, mit Klümpchen gemengter Häutchen, welche leicht zu pulverisiren sind. Es ist geruch- und geschmacklos, und zeigt keine Wirkung auf die Reactionspapiere. Durch eine wässerige Lösung von Jod wird es schön blau gefärbt; diese Färbung verschwindet beim Erhitzen der Flüssigkeit bei 90°, und erscheint wieder beim Erkalten, eine Erscheinung, welche mit der von Lassaigne zuerst beim Ausziehewasser der Stärke beobachteten ganz analog ist. Bei hundertstündiger Behandlung derselben mit dem 10,000 fachen ihres Gewichts kochenden Wassers konnte ich mit Hülfe des Mikroskops nicht bemerken, dass sie sich in Körnchen auflöste, wie diess Raspail, Biot und Persoz beobachtet haben wollen; ich bemerkte nur Häutchen von ausserordentlicher Zartheit. Es löst sich weder in kaltem

noch in kochendem Wasser, weder in Alkohol noch in Schwefeläther auf. Bei Berührung mit Wasser blähet es sich sehr auf, wird weiss, und erlangt eine gewisse Elasticität. Nach zehnmonatlichem Liegen in demselben, unter Zutritt der Luft, hatte es keine Veränderung erlitten.

100 Th. Hüllen-Amidein, unter gelindem Erwärmen mit 800 Thl. Salpetersäure behandelt, geben 25,46 Th. wasserfreie Kleesäure.

Digerirt man 1 Th. Amidein, bei gewöhnlicher Temperatur mit 2½ Th. Schwefelsäure von 66°, welche man in kleinen Portionen unter Umrühren der Masse zusetzt, so erhält man, nach zwölfstündiger Digestion, eine syrupartige Substanz. Kocht man diese zwei Stunden lang mit 200 Th. Wasser, so verwandelt sie sich in Stärkezucker; ferner bildet sich noch eine kleine Quantität einer Säure, welche Braconnot Pflanzen-Schwefelsäure nennt (acide végéto-sulfurique). Diese Säure verbindet sich mit dem Kalke des Kalkspathes, welchen man zur Neutralisation der Schwefelsäure anwendet; das Salz, welches dabei entstehet, wird vom Zucker mittelst absoluten Alkohol getrennt.

Ich fand, dass dabei 100 Thl. Hüllen-Amidein 88,92 Thl. wasserfreien Zucker, oder 110,57 Thl. wasserhaltigen Zucker geben.

Dieselbe Menge Holzfaser, unter denselben Umständen, mit denselben Mengen Salpetersäure und Schwefelsäure wie oben, behandelt, gab 24,78 Th. wasserfreie Kleesäure und 87,58 Th. wasserfreien Zucker oder 111,29 Th. wasserhaltigen Zucker.

Vergleichen wir diese Resultate mit den Elementar-Analysen der Holzfaser und des Hüllen-Amideins, so wird es wahrscheinlich, dass diese beiden Substanzen *isomerisch* sind. Jedoch bieten sich hierbei noch zwei Fragen dar:

1° Ist das Amidein mit der Holzfaser isomerisch.

2° Ist das Amidein eine Verbindung von Holzfaser mit etwas Amidin, welches ihm die Eigenschaft, durch Jod sich zu bläuen, ertheilt? Im letztern Falle würde das Amidin mit der Holzfaser auf dieselbe Weise verbunden sein, wie die extractiven Farbestoffe. Um diese Ansicht zu prüfen, befestigte ich Amidin auf Holzfaser mittelst Alaun; das Zeug wurde getrocknet, und in kaltes Wasser getaucht, welches ihm nur

eine sehr geringe Menge Amidin entzog; heisses Wasser im Ueberschusse löste nach dreimaliger Behandlung die Masse auf. Es folgt hieraus, dass das Amidein nicht dauernd durch den Alaun mit der Holzfaser verbunden wird*).

Payen und Persoz berichteten der Akademie den 15. dieses Monats, dass es ihnen gelungen sei, mit Hülfe der Diastase, den Hüllen der Stärke die Eigenschaft, durch Jod sich blau zu färben, zu entziehen; ihr Verfahren haben sie aber nicht angegeben.

Es war sehr wichtig für mich, das Resultat dieser Chemiker bestätigt zu finden. Zu diesem Behufe, da ich keine Diastase besass, erhitzte ich eine Viertelstunde lang bei 65° 35 Grammen gekeimte Gerste mit ½ Litre destillirten Wassers. Die filtrirte Flüssigkeit war sehr klar; bei 70° wurde sie mit 100 Gr. Kartoffelstärkemehl zusammengebracht; es entstand ein sehr dickes Gemenge, welches nach Verlaufe einer Minute, sich in eine wasserhelle Flüssigkeit verwandelt hatte, in welcher Flocken zu bemerken waren. Die Flüssigkeit wurde sieben Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 65° und 75° erhalten, nach Verlaufe welcher Zeit, ich eine pulverförmige Substanz bekam, welche, mit kaltem Wasser gewaschen, nicht die geringste blaue Färbung, mit einer wässerigen Jodlösung zeigte.

Dieser Versuch wurde mit Hüllen-Amidein und löslichem Amidein wiederholt, unter Anwendung von 100 Gr. destillirten Wassers, 20 Gr. gekeimter Gerste und 1 Gr. Amidein; ich erhielt ganz dasselbe Resultat.

Diesen letzten Versuchen und den Eigenschaften des Hüllen-Amideins zufolge möchte man glauben, dass letzteres nichts anderes sei, als mit Amidin verbundene Holzfaser.

Kocht man aber eine Stunde lang 16 Th. weingeistige Kalilauge mit 50 Th. Wasser und 1 Th. Hüllen-Amidein, so erhält man eine concentrirte Auflösung, welche beim Neutralisiren mit Essigsäure in geringem Ueberschuss, mit Jod einen schön, blauflockigen Niederschlag giebt, welcher sich in einem Ueberschusse von kaltem Wasser auflöst. Dieser Niederschlag, bei 100° erhitzt, oder in kochendes Wasser eingetragen, hinterliess weisse Flocken, wel-

*) Vielleicht gelingt diess eher mit Hülfe eines andern Beizmittels; ich habe diess nicht versucht.

che die Eigenschaften des Hüllen-Amideins zeigten. Behandelt man Holzfaser mit derselben Menge Kali, unter denselben Umständen, so erhält man eine Flüssigkeit, welche, filtrirt und mit Schwefelsäure neutralisirt, nur Spuren von einer flockigen Substanz gab, die das Ansehen von Holzfaser besass.

Den vorigen Thatsachen zufolge betrachte ich die Holzfaser und das Hüllen-Amidein als zwei *isomerische* Substanzen.

Ich überzeugte mich, dass sich das lösliche Amidein mit Kali auf dieselbe Weise verhält, wie das Hüllen-Amidein.

Da nach **Payen** und **Persoz** der lösliche Theil der Stärke die Eigenschaft besitzt, sich unter Einwirkung der Diastase in Zucker zu verwandeln, so wäre es von Wichtigkeit, zu untersuchen, ob sich das Hüllen-Amidein und die Holzfaser eben so verhalten.

Darstellung des Hüllen-Amideins. Man kocht 1 Thl. Stärke mit 200 Th. Wasser ¼ Stunde lang, giesst die Flüssigkeit in ein Gefäss zum Absetzen, und wartet bis die Tegumente sich ganz abgesetzt haben; dann decantirt man die überstehende Flüssigkeit, kocht aufs neue diese Tegumente mit derselben Quantität Wasser, und eben so lange und fährt auf diese Weise fort, bis dass die, zur Trockniss abgedampfte, filtrirte Flüssigkeit keinen Rückstand mehr giebt, der sich durch Jod bläuet. Wenn man so weit gekommen ist, trocknet man die Tegumente in einem Trockenapparate. —

Lösliches Amidein.

Wir haben gesehen, dass, wenn man das Waschwasser der Stärke abgedampft, sich eine in kaltem und heissem Wasser unlösliche Substanz absetzt, welche mit dem so eben beschriebenen Hüllen-Amidein ganz identisch ist. In der That bildet es auch Häutchen, wie letzteres, und besitzt dieselbe Elementar-Zusammensetzung. Es giebt mit Salpetersäure dieselbe Menge Kleesäure, mit Schwefelsäure dieselbe Menge Zucker, als das Hüllen-Amidein, bei Behandlung mit diesen Säuren, unter denselben Umständen.

Es blieb nur noch zu untersuchen übrig, ob dieses lösliche Amidein ganz im Ausziehwasser der Stärke enthalten sei, und ob es, vermittelst des Amideins, darin in Auflösung erhalten

werde; oder ob die aufgelöste Substanz in diesem Wasser beim Abdampfen im luftleeren Raume oder an der Luft bei Unterstützung von Wärme sich in einen löslichen Theil, das Amidin, und in einen unlöslichen, mit dem Hüllen-Amidein identischen, verwandele.

Zur Auflösung dieser nicht ganz leichten Aufgabe verfuhr ich folgendermassen:

Ich untersuchte den Rückstand, welcher beim Abdampfen des Waschwassers der Stärke zurückblieb und erhielt:

Nähere Zusammensetzung.		Elementar-Zusammensetzung.	
		Sauerstoff	48,53
Löslicher organischer Theil	60,45	Kohlenstoff	44,19
Unlöslicher organischer Theil	39,55	Wasserstoff	7,28
	100,00		100,00.

Wenn wir den löslichen Theil als Amidin, und den unlöslichen ls Hüllen-Amidein betrachten, und die Quantitäten von Zucker, welche sie beide geben, berechnen, so findet man, dass 100 Th. von diesem Rückstande 93,08 Th. wasserfreien Zucker liefern.

Andererseits, wenn man die unmittelbare Zusammensetzung der Stärke kennt und die Menge Zucker die sie giebt, so kann man leicht berechnen, wie viel 100 Th. von im Ausziehwasser enthaltener löslicher Substanz Zucker liefern müssen. Ich erhielt 91,59 Th. wasserfreien Zucker.

Die Zahlen 93,08 und 91,59 differiren wenig von einander, wenn man auf die, bei solchen Versuchen unvermeidlichen kleinen Fehler Rücksicht nimmt.

Ferner, wenn wir von der nähern Zusammensetzung des durch Abdampfen des Ausziehwassers der Stärke, erhaltenen Rückstands ausgehen, und berechnen, wie viel jeder Theil an Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten muss, und die Summen dieser Elemente zusammenaddiren, so erhalten wir:

	Löslicher Theil.	Unlöslicher Theil.	Summa.
Sauerstoff	32,12	16,08	48,20
Kohlenstoff	24,01	20,85	44,86
Wasserstoff	4,31	2,60	6,91
	60,44	39,53	99,97.

Aus diesem letzten Resultate ersehen wir, dass der Irrthum sehr geringe ist.

Aus dem Vorhergehenden ziehe ich also den Schluss, dass das Ausziehwasser der Stärke, durch Amidin in Auflösung enthaltenes Hüllen-Amidein enthält.

Zweiter Abschnitt.

Vom Lichenin.

Der Abkürzung wegen nenne ich *Lichenin* den löslichen organischen Theil des isländischen Mooses.

Nähere Zusammensetzung		Elementar-Zusammensetzung.			
				Atome.	Berechnet.
Wasser	7,00	Sauerstoff	53,43	5	52,59
Asche	0,80	Kohlenstoff	39,33	5	40,19
Lichenin	92,20	Wasserstoff	7,24	11	7,22
	100,00		100,00		100,00.

Diese Elementar-Zusammensetzung ist dieselbe wie die des Amidins.

Eigenschaften des Lichenins. Im trockenen Zustande ist es gelblich, im wasserhaltigen farblos. Es ist ohne Geruch une Geschmack, in dünnen Blättchen durchsichtig, leicht pulverisirbar.

In kaltem Wasser schwillt es langsam auf und vergrössert beträchtlich sein Volumen. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich kaum darin auf; bei 100° aber geschieht diess vollständig, und dann bildet es einen sehr dicken Schleim und selbst eine Gallerte, wenn die Auflösung concentrirt und erkaltet ist.

Durch Jod bläuet es sich, aber bei weitem weniger als dieselbe Quantität Amidin.

Die wässerige Lösung des Lichenins wird mit Alkohol und Schwefeläther weiss, flockig gefällt. Der Niederschlag mit Alkohol verschwindet bei Zusatz von Wasser, der mit Aether löst sich aber in einem Ueberschusse von Wasser nicht auf.

Basisch-essigsaures Blei bewirkt einen reichlichen Niederschlag, der sich in kaltem Wasser nicht löst, aber durch einen Tropfen Essigsäure verschwindet.

Setzt man die wässerige Lösung des Lichenins der Luft aus, so zersetzt sie sich nach Verlaufe von einigen Tagen und wird sauer.

Wird die Licheninauflösung bei einer Temperatur unter 100° abgedampft, so bemerkt man auf ihrer Oberfläche Häutchen, die sich in heissem Wasser vollständig auflösen. Dieser Versuch zeigt, dass sich unter diesen Umständen kein Amidein absetzt, wie diess beim Abdampfen des Ausziehwassers der Stärke der Fall ist.

100 Th. Lichenin, mit 250 Th. Schwefelsäure von 66° behandelt, geben 93,91 Th. wasserfreien Zucker.

Um zu sehen, ob diese Substanz Arabin enthalte, behandelte ich sie zu wiederholten Malen mit ungleichen Mengen Salpetersäure bei verschiedenen Temperaturen; ich konnte nicht die geringste Spur von Schleimsäure auffinden. Ich erhielt dagegen folgendes Resultat, welches mir für die Darstellung der Kleesäure von Wichtigkeit zu sein scheint.

100 Theile Lichenin wurden mit 600 Th. Salpetersäure von 1,34 spec. Gew. digerirt, und gaben nach Verlauf von 28 Tagen Hydroxalsäure; die Temperatur hatte während dieser Zeit von 20 zu 25° gewechselt. Beim Erwärmen der Flüssigkeit bis zu 40° erhielt ich viel mehr Hydroxalsäure, als durch das Verfahren, welches ich in meiner Abhandlung über diese Säure angegeben habe. Lässt man die Temperatur der Flüssigkeit bis zu 60° steigen, so tritt ein Moment ein, wo sie beim Erkalten Krystalle von Kleesäure absetzt, deren Menge, als wasserfreie betrachtet, bis zu 48,17 Th. auf 100 Th. Lichenin, stieg.

Es ist mir unbekannt, ob man schon durch irgend ein anderes Verfahren eine so beträchtliche Menge dieser Säure erhalten habe. Die Leichtigkeit, mit welcher sich, bei gewöhnlicher Temperatur, mit Hülfe der Salpetersäure, die Hydroxalsäure in Kleesäure verwandelt, macht dieses Resultat leicht verständlich. Ich zweifle nicht, dass, wenn man diese Darstellungsweise der Kleesäure unter Anwendung von Zucker, Holzfaser u. a. befolgt, man im Stande sein wird, die Kleesäure zu einem wohlfeilern Preise in den Handel zu liefern.

Darstellung des Lichenins. Ich habe das von Berzelius im 3. Bande seines Lehrbuches, angegebene Verfahren befolgt, um Moosgallerte zu bereiten, nur mit dem Unterschiede, dass ich den im Tuche ausgepressten Rückstand mit der dreifachen Menge des angewandten Mooses, Wasser zweimal behandelte,

um ihm auf diese Weise die darin enthaltene Gallerte zu entziehen. Die so bereitete Gallerte wurde in heissem Wasser aufgelöst und filtrirt, die filtrirte Flüssigkeit mit Alkohol niedergeschlagen, dieser Niederschlag in Wasser von 100° wieder aufgelöst, und die Auflösung zur Trockniss abgedampft.

Zerdrückt man den beim Ausziehen der Moosgallerte erhaltenen, unlöslichen Rückstand und kocht ihn mit Wasser, so verliert er alle lösliche Substanz, die sich durch Jod blau färbt. Der zurückbleibende, unlösliche Theil zeigt nicht mehr die mindeste Reaction auf Jodlösung.

Schlusssätze.

Die so eben aus einander gesetzten Thatsachen gestatten folgende Schlüsse:

Die Stärke besteht aus 2,96 Th. einer sowohl in kaltem als in heissem Wasser unlöslichen Substanz, die ich *Hüllen-Amidein (amidin tégumentaire)* heisse, und die mit der Holzfaser *isomerisch* ist, und aus 97,04 Theilen einer löslichen Substanz, welche einen mit dem Hüllen-Amidein identischen, unlöslichen Theil, und einen auflöslichen, *Amidin (amidine)* genannten, Theil enthält. Letzterer verhält sich zum löslichen Amidein wie 60,45 zu 39,55.

100 Th. Stärke mit 250 Th. Schwefelsäure von 66° behandelt, geben 91,52 Th. wasserfreien Stärkezucker, oder 115,70 Th. wasserhaltigen.

Es folgt hieraus, dass man nicht eben so viel Zucker, als die Menge der angewandten Stärke beträgt, erhält, während man allgemein annimmt, dass 100 Th. Kartoffelstärke 110 Th. Zucker geben; eine zu hohe Angabe, welche davon herrührt, dass man den Wassergehalt des letzteren nicht in Betracht gezogen hat, so wie von einer kleinen Menge von Pflanzenschwefelsäure, welche sich während der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Stärke bildet.

Couverchel *(Journal de pharmacie, T. VII.)* hatte schon längere Zeit weniger Zucker, als die angewandte Menge Stärke betrug, erhalten.

Stärkemehl, welches 14 Monate lang in luftfreiem Wasser

gelegen hatte, zeigt nicht die geringste Veränderung; bei Berührung mit der Luft verändert es sich aber, und die Flüssigkeit wird sauer.

Giesst man etwas Alkohol in die Stärkelösung, so wird deren Zersetzung verlangsamt.

Wird isländisches Moos gehörig mit Wasser behandelt, so erhält man einen unlöslichen Rückstand, der durch Jod sich nicht bläuet, und eine auflösliche Substanz, das *Lichenin*, welche mit diesem Reagens sich bei weitem weniger bläuet, als eine eben so grosse Menge Amidin.

Das Lichenin ist mit dem Amidin *isomerisch*. Behandelt man es mit Schwefelsäure, so giebt es ungefähr dieselbe Menge Zucker, als dieses, und unterscheidet sich von ihm nur dadurch, dass es kaum in kaltem Wasser löslich ist, und mit ihm eine Gallerte bildet.

Ich kann der Annahme von Berzelius nicht beistimmen, dass der lösliche Theil des isländischen Mooses Stärke sei, da derselbe kein Amidein enthält.

Digerirt man lange genug eine zur gewöhnlichen Bereitung der Kleesäure angewandte Substanz mit Salpetersäure, bei einer Temperatur zwischen 20° und 25°, und steigert dann die Temperatur bis zu 40°, so erhält man eine Menge von Hydroxalsäure, welche weit beträchtlicher ist, als diejenige, welche ich in meiner Abhandlung über diese Säure angegeben habe. Bringt man die Temperatur der Flüssigkeit bis zu 60°, so bildet sich mehr Oxalsäure, als man bis jetzt durch irgend ein Verfahren erhalten hat.

Die in Wasser löslichen Theile der Stärke und des isländischen Mooses dürfen nicht als *Gummiarten* betrachtet werden, weil, bei Behandlung mit Salpetersäure, nicht die geringste Spur von Schleimsäure erzeugt wird.

V.

Ueber die Fabrikation des Rübenzuckers,

von

Dr. Fr. Kodweiss.

(Aus den Annalen der Pharmacie. Bd. XII. S. 61.)

Vorwort der Redaction der Annalen der Pharmacie.

Herr Dr. Kodweiss, als ein gediegener und gründlicher Chemiker der wissenschaftlichen Welt bekannt, unternahm vor 3 Jahren die Leitung einer auf der Herrschaft des Fürsten von Oettingen-Wallerstein errichteten Rübenzuckerfabrik. Aus der vollkommensten Kenntniss der Zusammensetzung des Rübensaftes und seines Verhaltens gegen den Sauerstoff der Luft und aller der leichten Zuckergewinnung im Wege stehenden Einflüsse ist das folgende von dem gewöhnlichen abweichende Verfahren der Reinigung des Rübensaftes hervorgegangen; es erfordert, wie man leicht einsieht, eine grosse und unausgesetzte Aufmerksamkeit, gewährt aber auf der andern Seite hinsichtlich der Qualität und Menge des Zuckers so entschiedene Vortheile, dass es, einmal bekannt und gewürdigt, wohl jedes andere Verfahren verdrängen wird.

In Frankreich hat sich eine entschiedene Partei gegen die Anwendung der Schwefelsäure in der Zuckerfabrikation gebildet, mit einer zuweilen lächerlichen Animosität befeinden sich die Anhänger der einen oder andern Methode, ohne aber sich veranlasst zu finden, den Gegenstand wissenschaftlich zu prüfen oder einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen. Diess ist in einer Fabrikation, in welcher so grosse Capitalien angelegt sind, unerklärlich.

Die gewöhnlichsten Beobachtungen zeigen, dass der Rübensaft, mit $^3/_{1000}$ bis $^6/_{1000}$ seines Gewichts Schwefelsäure vermischt, einen gelatinösen Niederschlag fallen lässt, während die darüberstehende Flüssigkeit klar und beinahe farblos ist; wenn es der schnelle Gang der Fabrikation gestattete, diesen Niederschlag abzuscheiden, so würde bei einer weiteren Behandlung mit nur so viel Kalk, als zur Neutralisation hinreicht, ein wenig gefärbter und sehr reiner Zucker gewonnen werden können.

Was die Schwefelsäure hier niederschlägt, ist eine gallertsaure Verbindung, welche, im Safte aufgelöst, bei Behandlung mit überschüssigem Kalk zur Entstehung mehrerer Pflanzensäuren Veranlassung giebt. Diese Zersetzungsweise durch den Kalk wird durch die vorläufige Abscheidung vermieden. Während man in der Fabrikation sich dem Frühling nähert, wird die Zuckergewinnung in den meisten Fabriken schwieriger; wenn aber in demselben Grade, als die Rüben keimen oder angefault sind, die Menge der Schwefelsäure vermehrt wird, so ist die Behandlung der Rüben im März nicht schwieriger, und sie liefern einen eben so schönen Zucker, als ganz frische Rüben, die so eben vom Felde kommen.

Es wäre zur Zuckergewinnung eigentlich ein ganz neutraler Saft zur Abdampfung der beste; allein der Rübensaft enthält Ammoniaksalze, welche beim Abdampfen sich, wie alle Salze dieser Classe, zersetzen, indem Ammoniak frei wird und eine saure Reaction eintritt. Die geringste Menge einer freien organischen Säure zerstört aber augenblicklich die Krystallisationsfähigkeit des Zuckers; es muss also nothwendig eine schwache alkalische Reaction vorherrschend erhalten werden, um diesem grossen Nachtheile zu entgehen. Freie Schwefelsäure würde bei weitem nicht so unbedingt schädlich sein, als wie saures kleesaures Ammoniak, denn der krystallisirbare Zukker (Rohrzucker) geht beim Kochen mit Schwefelsäure in ebenfalls krystallisirbaren Traubenzucker über, welcher mit dem andern krystallisirt: seine Süssigkeit würde in dem nämlichen Verhältniss etwas schwächer werden, aber dem Gewichte nach würde der Fabrikant nicht verlieren.

Ein grosser Ueberschuss von Kalk wäre weder der Qualität noch der Menge des zu erhaltenden Zuckers nachtheilig, allein es ist eine positive Thatsache, dass der Rübensaft eine Menge pflanzensaurer Kalisalze enthält, welche durch den Kalk zerlegt werden, indem Kali, und zwar als ätzendes Kali, in dem Syrup frei wird. Dieses Kali muss durchaus beseitigt werden, denn durch seine Einwirkung auf den Zucker wird eine gewisse Menge desselben zerstört und eine eigenthümliche humus- oder ulminartige Materie daraus gebildet, welche die weitere Krystallisation der Melasse sehr schwierig macht oder gänzlich verhindert, auch dem Zucker einen eigenthümlichen

unangenehmen Geruch und Geschmack ertheilt, so dass ein solcher Rohzucker gar nicht in den Handel gebracht werden kann, sondern nur für Raffineurs brauchbar ist. Ueberdiess ist die letzte, nicht mehr verkochbare Melasse von so übler Beschaffenheit, dass sie um keinen Preis verkauft werden kann.

Mit der genauen Beachtung aller Vorsichtsmassregeln, die wir aus einer kleinen Schrift entnahmen, welche, auf Veranlassung des Fürsten von Oettingen-Wallerstein, von Dr. Kodweiss verfasst worden ist, wird aus der Fabrik, welche unter des letztern Leitung steht, ein *) hellgelber ohne Deckung, oder weisser Rohzucker nach unmittelbarer Deckung in den Handel gebracht. Dieser Zucker besitzt keinen fremdartigen oder Kalkgeschmack und kann durch blosse fortgesetzte Deckung der schönsten Raffinade gleichgebracht werden. Das Kochen des Syrups geht nach seinem Verfahren mit einer solchen Leichtigkeit von Statten, dass ein Anbrennen oder Uebersteigen desselben nie zu fürchten ist, auch Anwendung von Butter, um das Steigen zu verhüten, völlig unnöthig wird. Diess sind nun Vortheile, welche dieser Fabrikation ein bleibendes Bestehen und Gedeihen sichern, und die gemeinnützige Absicht des Fürsten von Oettingen, indem er seinen eignen Nutzen einem unendlich wichtigern, dem allgemeinen Wohl, hintenansetzte, muss ihm den Dank seiner Landsleute und eines jeden Fabrikanten erwerben.

Chemischer Theil.

Läutern des rohen Rübensaftes.

Jedermann, dem die Runkelrüben-Zuckerfabrikation etwas näher bekannt ist, weiss, dass man dreierlei Methoden des Läuterns unterscheidet, nämlich: die Methode der Colonien, die der Franzosen und das Achard'sche Verfahren.

Es ist viel darüber gestritten worden, welche von diesen dreien die beste sei; es liesse sich jedoch mit chemischen

*) Diess gilt nur von dem Zucker der ersten Krystallisation; der Zucker der Melasse ist natürlich im Verhältnisse brauner und von Beigeschmack weniger frei.

Gründen leicht beweisen, dass das Achard'sche Verfahren den Vorzug verdient, wesshalb in hiesiger Fabrik nach letzterem, mit einigen Modificationen, geläutert wird.

Man fügt somit zum rohen Rübensafte, und zwar in dem Maasse, als er von der Presse läuft, so viel mit 5 Theilen Wasser verdünnte Schwefelsäure (66° Beaumé), dass stets auf 1000 Theile rohen Saftes 3 Theile concentrirter Säure kommen. Diess Verhältniss gilt indessen nur für Saft, der aus ganz gesunder Rübe erhalten worden, denn in dem Maase, als die Rübe, die man verarbeitet, weniger oder mehr angefault war, erhöht man die Quantität der Säure auf 4—5 pr. Tausend.

Wenn so viel Rübensaft gepresst ist, als der Läuterkessel fasst, so wird er (es versteht sich, angesäuert) auf denselben gebracht, und ihm kalt dünner Kalkbrei zugefügt.

Dieser Kalkbrei wird bereitet, indem ein Theil gut gebrannter Weisskalk mit so viel Wasser besprengt wird, als zum vollkommenen Zerfallen desselben nöthig ist, hierauf giebt man unter beständigem Umrühren 1½ Theile Wasser zu, und seiht das Ganze durch ein feines Drathsieb. Von dem dergestalt zugerichteten Kalkbreie kommen auf 1000 Theile Rübensaft 25 Theile.

Dieser Kalkzusatz mag unsicher scheinen, allein man wird in der Folge sehen, dass es nicht nöthig ist, gleich anfangs das richtige Verhältniss des Kalkes zu treffen.

Sogleich, nachdem der Kalk zugesetzt und das Ganze gut umgerührt worden, wird starkes Feuer unter den Kessel gegeben, und dasselbe aufs Beste unterhalten. Nach einer halben Stunde wird die Temperatur der Flüssigkeit mit dem Thermometer untersucht, und findet man, dass sie auf 50° R. gestiegen ist, so nimmt man die Probe, d. h. man macht einen Versuch im Kleinen, um zu erfahren, ob der Saft noch Kalk bedürfe, oder nicht, und zwar folgendergestalt.

Es werden ungefähr anderthalb bis zwei Loth des zu 50° gekommenen Saftes in einem Blechlöffel oder Glaskolben bis zum Kochen erhitzt, und sogleich filtrirt; das vollkommen klare Filtrat wird hierauf in einem passenden Gefässe, z. B. in einem wohlverzinnten, völlig blanken Blechlöffel, oder am besten in einer Glasröhre einmal aufgekocht. Hierauf bleibt der Saft entweder klar, oder er trübt und überzieht sich mit einer star-

ken Kalkhaut. Im letztern Falle ist schon ein Ueberschuss von Kalk im Safte, was gerade kein wesentlicher Nachtheil ist, falls man die weitern, unten angeführten, Vorsichtsmassregeln bei der Abdampfung beobachtet, jedoch aber möglichst vermieden bleiben muss.

Bleibt aber der Saft nach dem Aufkochen klar, so sind zwei Fälle möglich, entweder es ist zu wenig, oder gerade genug Kalk dabei. Um zu erfahren, welcher von diesen beiden Fällen der vorkommende ist, setzt man mit einem feinen Glas- oder Holzstäbchen einen Tropfen dünner Kalkmilch auf ungefähr ein Loth Saft zu, rührt gut um und kocht von neuem auf. Ist zu wenig Kalk in den Kessel gekommen, so erfolgt nach dieser Operation ein eigenthümlicher Niederschlag von feinen gallertartigen Flocken, die sich langsam, aber deutlich vereinigen, und auf den Boden des Gefässes lagern, so dass man nach wenigen Minuten die Flüssigkeit klar davon abgiessen kann. Die Farbe des Niederschlages ist entweder grau, wenn nämlich noch sehr viel Kalk im Läuterkessel fehlt, oder gelblich, wenn weniger mangelt. Geschieht von allen dem nichts, so ist genug Kalk im Kessel, mangelt jedoch welcher, so wird unter gutem Umrühren eine kleine Portion des Kalkbreies, welche sich nach dem Verhalten des Saftes bei der Probe richten muss, und zwischen 2 — 10 Pfd. variiren kann, zugegeben, und 10 Minuten nach jeder neuen Zugabe wiederum Probe genommen, wodurch man, wie sich von selbst versteht, endlich auf den richtigen Punkt kommen muss. Während dieser kleinen Versuche wird ununterbrochen stark gefeuert, und ist endlich die Temperatur des Saftes auf 75° R. gelangt, so wird das Feuer herausgenommen, und etwas Wasser unter den Kessel gespritzt.

Nach mehrmaligen Läuterungen erlangt man in dem Kalkzusatze eine solche Uebung, dass man ihn leicht bis auf 2—3 Pfd. Kalkbrei treffen kann; man soll aber sich hierdurch nie verführen lassen, entweder die Probe zu unterlassen, oder gleich anfangs einen Ueberschuss von Kalk zu geben. Wenn die Läuterung gut ausgeführt ist, so hat der Saft eine hell weingelbe Farbe, einen eigenthümlichen, den Nusskernen ähnlichen Geschmack, und man kann dann alle Hoffnung haben, dass er viel und guten Zucker liefert.

Es mag vielleicht Manchem kleinlich scheinen, in diesen Blättern über eine so einfache Operation, wie das Läutern ist, eine so umständliche Beschreibung zu finden. Allein die Ueberzeugung des Verfassers, dass sie die wichtigste Arbeit von allen ist, wird denselben hierüber rechtfertigen.

Ist die Läuterung vollendet, so kann der Saft entweder gleich auf die Läuterungsfilter gegeben werden, oder man lässt ihn eine Stunde ruhig stehen, und zieht ihn dann klar auf die Abdampfkessel ab; worauf man nur den Niederschlag im Kessel auf die Filter zu geben hat; hierbei ist wohl zu berücksichtigen, dass nichts Trübes auf die Abdampfkessel gelange, weil dieses Ursache zum Anbrennen geben kann.

Sobald der auf die Filter gekommene Niederschlag wohl abgetropft ist, kommt derselbe unter die Presse und wird da langsam, aber so stark ausgepresst, dass er zuletzt nur noch feucht bröcklicht erscheint.

Was die Läuterfilter selbst betrifft, so hängt freilich ihre Construction viel von Oertlichkeit ab, doch scheint es am zweckmässigsten, mehr lange als breite Säcke, und zwar doppelte, von denen die äussern dichter und um die Hälfte schmäler sind, als die innern, anzuwenden.

Abdampfung.

Nachdem der Saft auf die Abdampfkessel klar abgezogen worden, giebt man unter dieselben ein starkes, fortwährend lebhaft zu unterhaltendes Feuer.

Hat die Flüssigkeit die Dichte von 10° Beaumé (kochend) erreicht, so untersucht man, vermittelst der bekannten Reagenspapiere, die Beschaffenheit des Saftes; man wird ihn bei einer richtig ausgeführten Läuterung stets alkalisch finden; desshalb wird nun so viel mit 10 Theilen Wasser verdünnter Schwefelsäure nach und nach in kleinen Quantitäten und unter beständigem Umrühren des Saftes zugefügt, bis derselbe auf Curcuma-Papier nur noch eine ganz schwach alkalische Reaction äussert. Ist in den Läuterkessel zu viel Kalk gekommen, so giebt man gleich anfangs, sobald der Saft zu kochen angefangen hat, je nach seiner geringern oder grössern Alkalinität ein halbes oder ganzes Pfund Schwefelsäure, die man ebenfalls zuvor mit 10 Theilen Wasser verdünnt hat, auf 1000 Theile

geläuterten Saftes zu, und behandelt denselben übrigens eben so, wie oben angegeben. Ist endlich der Saft so weit abgedampft, dass er kochend 25° an Beaumé's Areometer zeigt, so wird das Feuer gelöscht, und derselbe noch heiss auf ein passendes Leinwandfilter gegeben.

War *gut* geläutert, der Saft auf den Abdampfkesseln *klar* abgezogen, der *richtige* Punkt des Säurezusatzes getroffen, so wird die Flüssigkeit in dem Abdampfkessel, selbst bei dem stärksten Feuer, niemals anbrennen.

Der Rückstand auf den Filtern, dem grössten Theile nach aus Gyps bestehend, enthält natürlich immer noch Syrup, desshalb wird er in kleinen Quantitäten von 30—60 Pfund dem zu läuternden angesäuerten Safte vor dem Kalkzusatze zugefügt.

Kohlenfiltration.

Hat man alle vorstehenden Angaben genau befolgt, so wird man einen wenig gefärbten und ziemlich wohlschmeckenden Syrup erhalten, welcher indessen dessenungeachtet, wollte man ihn so, wie er ist, verkochen, ein schlechtes Resultat liefern würde, weil er noch einen leimartigen Körper, den die früheren Proceduren nicht ausscheiden konnten, welcher das Verkochen sehr schwierig macht und das Product bedeutend verschlechtert, enthält.

Um diesen Körper aus dem Safte zu entfernen, wendet man thierische Kohle an, deren merkwürdige Wirkung auf Flüssigkeiten, die Farbstoffe, riechende oder schleimartige Körper, so wie gewisse Salze aufgelöst enthalten, ziemlich allgemein bekannt ist. Man sieht übrigens leicht ein, dass die Qualität dieses Körpers ausserordentlich verschieden sein kann, je nach der Beschaffenheit des rohen Materials und der Darstellung; es muss aber jedem Runkelrüben-Zucker-Fabrikanten von der grössten Wichtigkeit sein, die beste Thierkohle in der zweckmässigsten Form für seinen Zweck zu erhalten, wesshalb es nicht überflüssig sein dürfte, einige kurze Andeutungen hierüber zu geben.

1) Soll man darauf bedacht sein, rohe Knochen von der besten Qualität sich zu verschaffen, und lieber diese sehr hoch zu bezahlen, als schlechtes Material, d. h. verwitterte und leicht zerreibliche Knochen, noch so wohlfeil anzukaufen.

2) Soll die Verkohlung der Knochen in eisernen Cylindern geschehen, deren Durchmesser 9 Zoll nicht übersteigt, die ferner wohl verschliessbar sind, und in welchen die fertige Knochenkohle auch abkühlen muss. Die Verkohlung selbst soll so geleitet werden, dass dieselbe an allen Orten im Cylinder gleichmässig vorschreitet und zu gleicher Zeit beendigt ist.

3) Was die Verkleinerung der fertigen Knochenkohle betrifft, so hat man, auf was immer für eine Weise dieselbe geschehen mag, darauf Rücksicht zu nehmen, dass man ein Gemenge von sehr kleinen Splittern mit möglichst wenig feinem Pulver erhält, was übrigens am besten durch eine von dem Königssaaler Oberförster, Herrn Rietsch, erfundene und patentirte Knochenverkleinerungsmaschine erzielt wird.

Die Behandlung des Syrups mit Thierkohle geschieht nun folgendermassen:

Es wird ein hölzerner Bottich, der 2½ Fuss hoch ist, dessen oberer Durchmesser 2 Fuss, der untere aber um 2 Zoll weniger im Lichten hat, und dessen Boden mit vielen Löchern durchbohrt ist, in einen andern von demselben Durchmesser, aber nur der halben Höhe hinein gesetzt. Der untere, nur halb so hohe Bottich hat ganz nahe über seinem undurchlöcherten Boden eine Oeffnung, in welche eine hölzerne Pipe, mittelst umwickelter Leinwand, gut eingepasst wird.

Man legt nun auf den durchlöcherten Boden des obern Bottichs eine dünne Lage, ungefähr ⅛″ dick, reiner Strohhalme, die man kreuzweise schichtet, so dass das Ganze einem weiten Siebe gleicht. Auf diese giebt man sodann eine Leinwand, die sehr schütter und zuvor angefeuchtet sein muss. Hierauf werden ungefähr 40 Pfund Thierkohle so lange mit reinem Wasser ausgewaschen, bis alles feine Pulver daraus entfernt ist, und man nur noch gröbliche Körner und Splitter hat; diese werden nun auf die Leinwand gelegt und gleichmässig darüber ausgebreitet.

Sodann wird Thierkohle, so wie man sie von der Zerkleinerungsmaschine erhält, ohne dass man zuvor das feine Pulver davon trennt, in kleinen Quantitäten mit Wasser zu einem gleichförmig feuchten Pulver angemengt, und davon so

viel auf die im Bottiche schon befindliche Schichte ausgewaschener Kohle gegeben, bis der Bottich so weit damit angefüllt ist, dass nur noch 3 Zoll leer bleiben.

Bei dieser Arbeit muss jedwedes Andrücken des Kohlenpulvers vermieden bleiben, man hat nur nöthig, die jedesmal in den Bottich gegebene Quantität angefeuchteten Beinschwarzes gleichmässig mit der Hand auszubreiten.

Statt zweier Bottiche kann man auch nur einen nehmen, der aber dann $3\frac{1}{2}$ Fuss hoch sein muss, und dessen Boden nicht durchlöchert ist. In diesen setzt man ein mit 12 Zoll hohen Füssen versehenes hölzernes Sieb, das den Raum, in welchen es zu stehen kommt, genau ausfüllt, und welches an zwei gegenüberstehenden Stellen kleine umzubiegende Handhaben, oder eine andere zum leichten Herausnehmen passende Vorrichtung hat. Auf dieses Sieb wird das Beinschwarz nach der oben beschriebenen Weise geschichtet. Ganz nahe über dem Boden des Bottichs befindet sich die Oeffnung für die hölzerne Pipe, und in der Höhe von einem Fuss, also unmittelbar unter dem hölzernen Siebe, muss ein kleines Loch in die Wand des Bottichs gebohrt werden, damit die Luft freien Zutritt in den Raum zwischen dem Siebe und dem Boden des Bottichs habe.

Sobald der bis zu 25° Beaumé abgedampfte und durch das Leinwandfilter gegangene Syrup bis zu 14° R. abgekühlt ist (welches am schnellsten erreicht wird, wenn man denselben in ein kupfernes Gefäss, das beständig mit kaltem Wasser umgeben ist, giebt, und ihn dort öfters umrührt), so verdünnt man ihn mit so viel kaltem Wasser, dass er bei 12° Temperatur 24° an Beaumé's Areometer zeigt, und fügt, da der Syrup, bei richtig geleiteter Arbeit, immer noch schwach alkalisch ist, in kleinen Quantitäten, unter beständigem Umrühren, bis zu seiner völligen Neutralisation, verdünnte Schwefelsäure zu. Dieser also vorgerichtete Syrup kommt nun auf das Kohlenfilter und zwar so, dass man alle Stunden 12 — 15 Pfund langsam und gleichförmig auf dasselbe giesst.

Jedesmal, bevor frischer Syrup auf das Filter gegeben wird, muss man die Oberfläche desselben mit der Hand ebnen, und dann erst den Syrup darauf giessen. Der zuerst aufgegossene Syrup verdrängt das Wasser aus dem Beinschwarz,

welches man wegfliessen lässt: hat man aber 8—10mal aufgegossen, so erhält man unten schon ein süsses Wasser, das man besonders auffängt und zur Verdünnung des aufzugiessenden Syrups verwendet.

Sind ungefähr 50 Pfund von diesem süssen Wasser durch die Pipe abgeflossen, so kommt ein farbloser, sehr rein schmeckender Syrup, der, wenn er besonders eingedickt wird, einen, dem ordinären Raffinate nicht nachstehenden, Zucker liefert.

In dem Maasse, in welchem Syrup auf das Filter kommt, fliesst natürlich unten Syrup ab, wesshalb man von Zeit zu Zeit durch die hölzerne Pipe den Syrup ablassen muss. Es ist leicht einzusehen, dass nach vielmaligem Aufgiessen von Syrup, die Wirkung der Kohle auf denselben abnehmen muss, desshalb wird der Syrup, der im Anfang farblos unten abfloss, allmählig gelblich, dann braun, und endlich unterscheidet er sich von dem aufgegossenen in nichts mehr.

Will man die Thierkohle vollkommen erschöpfen, so muss man das Aufgiessen bis zu diesem Punkte fortsetzen, aber dann wird es nöthig, dass man die zuletzt abgeflossenen Quantitäten Syrup auf ein neues Filter giebt, weil dieselben beim Verkochen ein schlechtes Resultat geben würden. Aeussert das Filter keine Wirkung mehr auf den Syrup, so wird gerade so, wie man früher Syrup aufgegossen hat, d. h. in denselben Quantitäten und in denselben Zeiträumen, kaltes Wasser auf das Filter gegeben, und dieses Aufgiessen des Wassers so lange fortgesetzt, bis die unten ablaufende Flüssigkeit nur noch 2° am Areometer zeigt. Die dichtern Aussüsswässer giebt man, wenn das Filter ganz erschöpft war, wie es geschehen soll, gleich dem zuletzt erhaltenen Syrup, wieder auf ein frisches Filter. Das letzte, nur wenig Zucker haltende Wasser aber wird, wie das erste, zum Verdünnen des aufzugiessenden Syrups verwendet.

Ist das Filter bis zu dem angeführten Punkte ausgesüsst, so lässt man das Beinschwarz herausnehmen, alles wohl reinigen und mit Kalkwasser anfüllen; nach einigen Tagen sind dann die Bottiche wieder zum Gebrauche geeignet.

Es versteht sich von selbst, dass je nach dem grösseren oder kleineren Fabriksbetriebe eine grössere oder geringere Menge solcher Kohlenfilter in Gebrauch genommen werden muss.

Eindickung.

Der Syrup, welcher das Kohlenfilter passirt hat, wird nun entweder in abgesonderten Partieen, je nach seiner Qualität, oder (was zur Erzielung eines gleichförmigen Products zweckmässiger ist) die erst durchgegangene Portion mit den späteren vermengt, so dass man also einen gleichartigen Syrup hat, eingedickt.

Das Eindicken selbst aber geschieht also:

Es werden auf einen Eindickkessel, der die Breite von 4 Fuss und sammt dem Ausguss eine Länge von 5 Fuss hat, und 9 Zoll tief ist, jedesmal 1½ bis 2 Ctr. Syrup gegeben. Hierauf wird das Weisse von einem Ei mit 2 Esslöffel voll klaren Kalkwassers zu Schnee geschlagen und mit dem Syrup wohl vermengt. Ist dieses geschehen, so giebt man ein starkes, gleichförmig zu unterhaltendes Feuer unter den Kessel; nach kurzer Zeit ist die Temperatur der Masse auf 50° gelangt, und nun wird mit geröthetem Lackmuspapier untersucht, ob der Syrup ein wenig alkalisch ist. Ist dieses nicht der Fall, so fügt man unter Umrühren esslöffelweise klares Kalkwasser so lange zu, bis dieser Punkt eingetreten ist. Wenn der Syrup neutral auf das Filter gekommen war, so bedarf man zu der angegebenen Menge Syrup 3 bis 4 Esslöffel Kalkwasser; oft aber reicht schon die zu dem Eiweiss gegebene Menge hin.

Eine halbe Stunde nach dem Anfange des Kochens wird der auf der Oberfläche der Flüssigkeit abgeschiedene Schaum mit dem Schaumlöffel sorgfältig abgenommen; hierauf giebt man ein Thermometer in den Kessel und lässt beständig rühren. Das Feuer wird fortwährend so unterhalten, dass das Thermometer stets 82 bis 83° Reaumur zeigt.

Ungefähr drei Viertelstunden nach dem Abschäumen ist der Zeitpunkt eingetreten, wo man die Blasenprobe zu nehmen hat; dieses geschieht auf die Art, dass man mit dem Rühren einen Augenblick inne halten lässt, damit der Syrup zum Kochen komme, und den Probelöffel, der schon zuvor in dem Syrup sich befand (um seine Temperatur mit dem des Syrups gleichzustellen), an der Stelle, wo man das Kochen bemerkt, untertaucht, denselben gut abschleudert, und durch ein lang-

sames Darüberblasen versucht, ob aus allen Löchern Blasen entweichen.

Da es von Wichtigkeit für die folgenden Operationen ist, den Zeitpunkt des Blasenwerfens genau zu treffen, so fängt man mit Versuchen darüber schon etwas früher an, und unterbricht dann, sobald der Syrup Probe zeigt, sogleich das Feuer, indem man dasselbe mit Wasser auslöscht. Man lässt nun den Syrup, ohne darin zu rühren, langsam auskühlen, bis es anfängt, Krystalle zu zeigen, was, wenn der Syrup gut war und richtig gekocht wurde, zwischen 74 und 75° geschehen wird, worauf er sogleich in die zuvor zugestopften Formen eingefüllt werden kann.

Alles das gilt natürlich nur für guten Syrup, d. h. für solchen, der genau nach der in diesen Blättern gegebenen Vorschrift bearbeitet worden. Wollte man z. B. sauren Syrup, oder solchen, der nicht die hinlängliche Wirkung des Kohlenfilters erfahren hat, auf dieselbe Art eindicken, so würde man ein sehr schlechtes Resultat erhalten. Sind aber alle früheren Bedingungen richtig erfüllt, so wird das Eindicken eine äusserst sichere und leichte Operation. Ich führe das nur an, um diejenigen Zuckerfabrikanten, die bei dem Eindicken des Syrups Anstände finden (und diess ist bei den meisten der Fall, die auf freiem Feuer eindicken), darauf aufmerksam zu machen, dass sie den Grund dieser Anstände *nur* in der schlechten Beschaffenheit ihrer Syrupe zu suchen haben.

Zweckmässig ist es, die Arbeit so einzurichten, dass mehrere Kochungen ziemlich zu gleicher Zeit beendigt sind, damit man dieselben in *einen* Kessel zusammengeben kann, weil dann der Syrup in grösserer Masse, somit langsamer, bis zu dem angeführten Punkte abkühlt, wodurch eine reichlichere, grobkörnige Krystallisation erreicht wird. Kurz vor dem Austragen des Syrups in die Formen wird der etwa noch sich auf der Oberfläche zeigende Schaum abgenommen.

Was nun die Wahl der Formen betrifft, so hängt dieselbe von der Beschaffenheit des Syrups ab; verkochte er sich ohne irgend einen Anstand, und zeigt sich auf der fertigen Zuckermasse kein, oder nur ein unbedeutender Schaum, so kann man ohne Anstand *Melisformen* zum Einfüllen nehmen; deuten aber Schwierigkeiten beim Verkochen, und zwar besonders gegen

das Ende der Operation, und eine grössere Schaummenge auf der Oberfläche des eingedickten Syrups auf unvollständige Reinigung desselben, so muss man *Basterformen* zum Einfüllen wählen; denn guter Zucker reinigt sich leicht vom Syrup, er mag in kleinerer oder grösserer Quantität ausküblen, oder, mit andern Worten, grob oder fein krystallisirt sein, allein Zucker von geringerer Qualität muss in grossen Partieen erkalten, damit er in grösseren Krystallen sich ausscheide, was zu seiner leichten Reinigung Bedingniss ist. Sind die Formen, in die der Zucker kommen soll, neu, so müssen sie zuvor einige Stunden lang in reinem Wasser eingetaucht gewesen sein. Kurz vor dem Gebrauche nimmt man sie heraus und lässt sie abtrocknen. Schon gebrauchte Formen hat man nur nöthig, gut auswaschen zu lassen.

Behandlung des Zuckers auf dem Zuckerboden.

Ist die Temperatur der in die Melisformen eingefüllten Zuckermasse auf 72—70° gesunken, so wird gestört, d. h. sie wird in den Formen mit einem langen und schmalen hölzernen Messer so durchgerührt, dass kein Punkt der Form von demselben unberührt bleibt. Es ist diess eine Manipulation, die sich nicht wohl beschreiben lässt, und die man nur durch mehrfache Uebung erlernt, von der übrigens die Gleichförmigkeit der Krystallisation, so wie das leichte und reine Ablösen des Zuckers von der Form wesentlich abhängt.

Hat man beim Eindicken den richtigen Punkt der Blasenprobe nicht getroffen, ist somit der Syrup ein wenig zu hoch, oder etwas zu leicht eingedickt, so muss man im ersteren Falle gleich nach dem Einfüllen, und im zweiten etwas später, als oben angegeben, etwa bei 68 oder 69° stören. Denn bei höherer Eindickung geht die Krystallbildung schneller, bei leichterer langsamer vor sich, und durch das Stören will man ja nichts Anderes, als eine gleichförmige Krystallisation von einem gewissen, nicht zu feinen und nicht zu groben Korn erzwecken.

Wenn die Spitzen der Formen auf 2—3 Zoll Höhe erkaltet sind, was nach 1—1½ Stunden der Fall ist, so öffnet man dieselben und setzt sie zum Abfliessen der Melasse auf die Untersatztöpfe.

Nach zwei Tagen, während welcher Zeit schon ein be-

deutender Theil Syrup abgeflossen ist, werden die Hüte gelöst, d. h. die Formen werden auf ihre Basis eine Zeit lang (eine halbe bis ganze Stunde) umgestürzt, und während dieser Zeit öfters, durch vorsichtiges Aufklopfen auf ihren Rand, das Ablösen des Hutes von der Form versucht. Hat sich endlich der Hut abgelöst, so wird er wieder ganz genau in seine Form eingepasst, und diese wieder auf ihren zuvor ausgeleerten Untersatztopf gegeben; durch dieses Lösen erzweckt man ein leichteres und somit schnelleres Abfliessen der Melasse.

Alle 2 bis 3 Tage wird der abgeflossene Syrup gesammelt, und entweder in der Kälte aufbewahrt, oder sogleich wieder verkocht, wovon weiter unten die Rede sein wird.

Nach 14 Tagen hat sich der Zucker von seiner Melasse so weit gereinigt, dass er aus der Form genommen werden kann. An jedem Hute findet man natürlich einen grösseren oder kleineren Theil der Spitze noch mit Syrup imprägnirt; dieser Theil wird abgeschnitten, der Hut an seinen Wänden, wenn es nöthig sein sollte, von etwa noch anhängendem syruphaltigem Zucker gereinigt, und in der Trockenstube bei mässiger Wärme getrocknet. Der Zucker ist jetzt als Rohzucker zum Verkaufe geeignet.

Wünscht man aber statt Rohzucker sogleich weissen Zukker zu erhalten, so müssen die Hüte gedeckt werden, diess geschieht 3 Tage nach dem Lösen, also 5—6 Tage nach dem Einfüllen, jedoch mit der Vorsicht, dass man vor dem Decken alle Hüte nochmals aus den Formen nimmt und nachsieht, ob sie sich gut, d. h. bis auf 3—4 Zoll von der Spitze aufwärts gemessen, von ihrer Melasse gereiniget haben; alle weniger gut abgelaufenen werden zur ferneren Reinigung auf die Seite gesetzt. Denn nur solche Hüte, deren Spitzen nicht höher als bis auf 4 Zoll mit Syrup imprägnirt sind, werden beim Dekken ein gutes und reichliches Product liefern. Von den Hüten, , nicht so weit abgelaufen sind, und auch in den folgenden 8 Tagen es nicht werden, soll man lieber die Spitzen abschneiden, und den oberen von Melasse reinen Theil als Rohzucker verkaufen oder raffiniren. Die abgeschnittenen Spitzen zerhackt man in kleine Stücke, und giebt sie zum möglichst vollständigen Abfliessen ihres Syrups in eine Basterform. Sie kön-

nen später zum Raffiniren verwendet werden. Hüte, die bei dem Lösen abgebrochen sind, werden gleichfalls entweder auf Rohzucker behandelt oder zum Raffiniren zurückgestellt.

Hat man die Hüte auf die angezeigte Weise sortirt, so wird die feste Rinde, die sich auf ihrer Oberfläche gebildet hat, mit einem kurzen, oben abgerundeten, scharfen Messer abgeschnitten, sodann die Zuckermasse etwa einen Zoll tief aufgelockert, und hierauf, entweder mit einem aus festem Holze gefertigten, oder besser eisernen Stampfer wieder mässig festgedrückt, und zwar so, dass in der Mitte der Basis des Hutes eine kleine Vertiefung entsteht, wodurch dieselbe ein etwas concaves Aussehen gewinnt. Ist diese Operation mit allen Hüten, die gedeckt werden sollen, vorgenommen, so wird auf jeden Hut etwa 2 Pfd. eines dünnen Thonbreies gleichförmig ausgegossen*).

Das Wasser des Thones löst eine gewisse Menge Zucker auf, und bildet mit demselben einen Syrup, der, indem er den Hut langsam durchdringt, die Mutterlauge, d. h. die den einzelnen Zuckerkrystallen anhängende Melasse aus denselben verdrängt. Nach 6 bis 8 Tagen ist der Thon nur noch feucht, und hat sich von dem Umkreise der Form weg und nach der Mitte zu zuzusammengezogen, wesshalb man die feuchte Thonscheibe wiederum so weit ausbreiten muss, dass sie die ganze Basis des Hutes wieder bedeckt, was am besten dadurch geschieht, dass man sie vom Hute wegnimmt und einigemal mit ihrer oberen Fläche auf einen reinen Holzblock aufwirft. Drei bis vier Tage nach dieser Operation ist der Thon trocken geworden, er wird daher abgenommen und eine gleich dicke Lage

*) Dieser Thonbrei wird also bereitet: weisser Töpferthon, der eine solche Mischung von Thon und Sand haben muss, dass er weder zu fett noch zu mager ist, d. h. das Wasser weder zu fest hält, noch zu leicht abgiebt, wird mit etwa seinem doppelten Volum reinen Wassers übergossen, und das Ganze während eines halben Tages unter öfterem Umrühren zusammen stehen gelassen; hierauf giesst man das klare Wasser ab, und wiederholt diese Operation noch einmal; endlich giebt man zum drittenmal frisches Wasser auf den Thon und vertheilt ihn mit diesem durch anhaltendes und starkes Rühren so, dass ein gleichförmiger, etwas dünner Brei entsteht, den man dann entweder durch ein Sieb oder ein Seihbecken von Blech oder Kupfer durchgiesst, worauf er zum Decken geeignet ist.

frischen Thonbreies auf die Hüte gegeben, mit der man eben so verfährt wie mit der ersten.

Ist endlich auch die zweite Deckung trocken geworden, so nimmt man die Hüte vorsichtig aus den Formen, und sieht nach, ob sie bis in die Spitze weiss sind, die, bei welchen diess nicht der Fall ist, werden besonders gegeben und zum drittenmal gedeckt*).

Die völlig weissen Hüte lässt man, nachdem der Thon abgenommen worden, noch drei Tage in den Formen, damit der Syrup von der Spitze möglichst ablaufe.

Hierauf werden sie herausgenommen, auf ihre Basis gestellt, und die Form ein bis zwei Tage lang darüber gestülpt, damit der farblose Syrup, der sich noch in der Spitze des Hutes befindet, gleichförmig durch das ganze Brod sich verbreite. Ist diess geschehen, so nimmt man die Form weg, und lässt den Hut einige Tage in der Temperatur des Zuckerbodens stehen, worauf er sodann in die Trockenstube kömmt.

Der Syrup, der beim Decken abfliesst, ist dünner als gewöhnlicher Syrup und zeigt desshalb eine grosse Neigung zu gähren, wesshalb man nicht versäumen muss, ihn alle 2 bis 3 Tage aus den Untersatztöpfen zu sammeln, und entweder gleich zu verkochen, oder doch wenigstens an einem kalten Ort aufzubewahren.

Die Temperatur des Zuckerbodens soll, man mag nun decken oder nicht, stets zwischen 18 bis 20° gehalten werden.

Es ist bisher blos von der Behandlung des Zuckers in Melisformen die Rede gewesen, wird aber die Zuckermasse in *Basterform* gefüllt, so hat man die Behandlung in einigen Punkten zu verändern.

Es wird dann nämlich etwas später, circa bei 69 bis 70° gestört, aus dem Grunde, weil der Syrup in grösserer Masse, folglich langsamer erkaltet, sich somit seine Krystalle grösser ausbilden, welches man bis zu einem gewissen Grade durch

*) Will man nicht zum drittenmal decken, so werden die noch gefärbten Spitzen abgeschlagen, in kleine Stücke zerhackt, und zum Abfliessen des Syrups in eine Basterform gegeben; sie können dann, wenn sie trocken geworden sind, entweder zerstossen und als gelber Mehlzucker verkauft, oder raffinirt werden; den obern weissen Theil giebt man sogleich in die Trockenstube.

das spätere Stören zu verhindern sucht. Auch werden die Formen erst nach 24 Stunden geöffnet, und auf die Töpfe gesetzt. Nach Verlauf von 3 bis 4 Tagen, während welcher Zeit der grösste Theil des Syrups vom Zucker abgeflossen ist, wird mit einer Art Hohlbohrer auf 5 — 6 Zoll Tiefe von der Spitze nach der Basis zu, ein Loch in den Hut gebohrt, wodurch man ein leichtes und schnelleres Reinigen des Zuckers von seiner Melasse zu bezwecken sucht. Nach 14—20 Tagen kann der Hut aus der Form genommen werden, wobei man verfährt, wie bereits bei den Melisformen beschrieben worden, indem man denselben auf seine Basis stellt, und durch öfteres Aufklopfen der Form auf den Boden, in Zwischenzeiten von einer Viertelstunde das Ablösen des Hutes bewerkstelligt. War die Form wohl genässt, und wurde gut gestört, so fällt der Hut, wenn auch erst nach mehreren Stunden, aber sicher heraus; tritt aber der Fall ein, dass er sich nicht loslöst, so muss man zum Herausstechen des Zuckers seine Zuflucht nehmen. Zucker in Basterformen kann gerade wie der in Melisformen gedeckt werden.

Verkochen des vom Rohzucker abfliessenden (Melasse), so wie des durch Decken erhaltenen Syrups, und Behandlung des Productes.

Jeder Syrup, oder was in der Hauptsache dasselbe ist, jede Auflösung des Zuckers in Wasser, hat, je nach ihrer grösseren oder geringeren Dichte und Reinheit, und der Temperatur, in der sie sich befindet, eine geringere oder grössere Neigung in Gährung überzugehen, welche, wie Jedermann weiss, nichts anderes ist, als eine allmählige Zerstörung des Zuckers. Wünscht man daher aus dem vom Rohzucker abfliessenden Syrup noch eine möglichst grosse Menge Zucker zu erhalten, so darf man nicht versäumen, wie bereits oben angeführt worden, alle 2 — 3 Tage denselben zu sammeln und ihn am besten sogleich wieder zu verkochen; falls man aber durch Mangel an Kesseln diess zu thun verhindert wäre, denselben wenigstens an einem möglichst kalten Orte bis zu der Zeit aufzubewahren, wo er verkocht werden kann. Im letztern Falle wird man indessen stets ein weniger günstiges Resultat erhalten, als wenn der Syrup sogleich wieder verarbeitet worden wäre, weil immer doch eine, wenn auch äusserlich nicht sichtbare Verän-

derung in dem Syrup während der Aufbewahrung vorgegangen ist.

Das Verkochen der Melasse aber geschieht folgendermassen: auf jeden Eindickkessel, dessen Dimensionen man oben angegeben findet, kommen 60—70 Pfd. Syrup; es wird sogleich ein lebhaftes Feuer unter den Kesseln angemacht, sodann ein Thermometer in den Syrup gesetzt und zu rühren angefangen. Nach etwa 15 Minuten ist die Temperatur auf 75° gestiegen; man regulirt nun das Feuer so, dass diese Temperatur bei fortwährendem Rühren sich gleich bleibt. Nach kurzer Zeit (etwa nach einer halben Stunde) muss schon versucht werden, ob der Syrup die Blasenprobe zeigt, und zwar auf dieselbe Weise, wie dieses beim Eindicken des ersten Syrups beschrieben worden.

Sobald der Syrup die Probe giebt, wird das Feuer schnell gelöscht, der Inhalt des Kessels sogleich in eine Basterform eingefüllt, und *ohne zu stören,* langsam in der Temperatur des Zuckerbodens erkalten lassen. Es ist übrigens nothwendig, immer auf zwei Kesseln zu gleicher Zeit einzudicken, damit man auf einmal so viel fertige Zuckermasse erhalte, dass eine Basterform mit derselben angefüllt werden kann, weil dann der Syrup in grösserer Masse, also langsamer auskühlt.

Manchem, der die Runkelrüben-Zucker-Fabrikation etwas näher kennt, dürfte diese Art der Verkochung der Melasse, wenn nicht unmöglich, doch wenigstens unwahrscheinlich scheinen; allein, wenn alle vorhergehenden Operationen so ausgeführt wurden, wie sie in diesen Blättern angegeben sind, so ist das Verkochen der Melasse eine Manipulation, die ohne irgend eine Schwierigkeit mit der grössten Leichtigkeit von Statten geht, und noch eine ansehnliche Quantität eines guten Products liefert.

Das Verkochen des von den gedeckten Broden abfliessenden Syrups geschieht auf dieselbe Weise, wie das der Melasse, nur mit dem Unterschiede, dass man den Syrup, wenn er auf etwa 50° Temperatur gekommen ist, untersucht, ob er das Lackmuspapier nicht röthe; ist diess der Fall, so setzt man, ohne die Temperatur zu erhöhen, so lange klares Kalkwasser in kleinen Quantitäten unter Umrühren zu, bis geröthetes Lackmuspapier schwach gebläut wird. Ueberdiess hat man noch

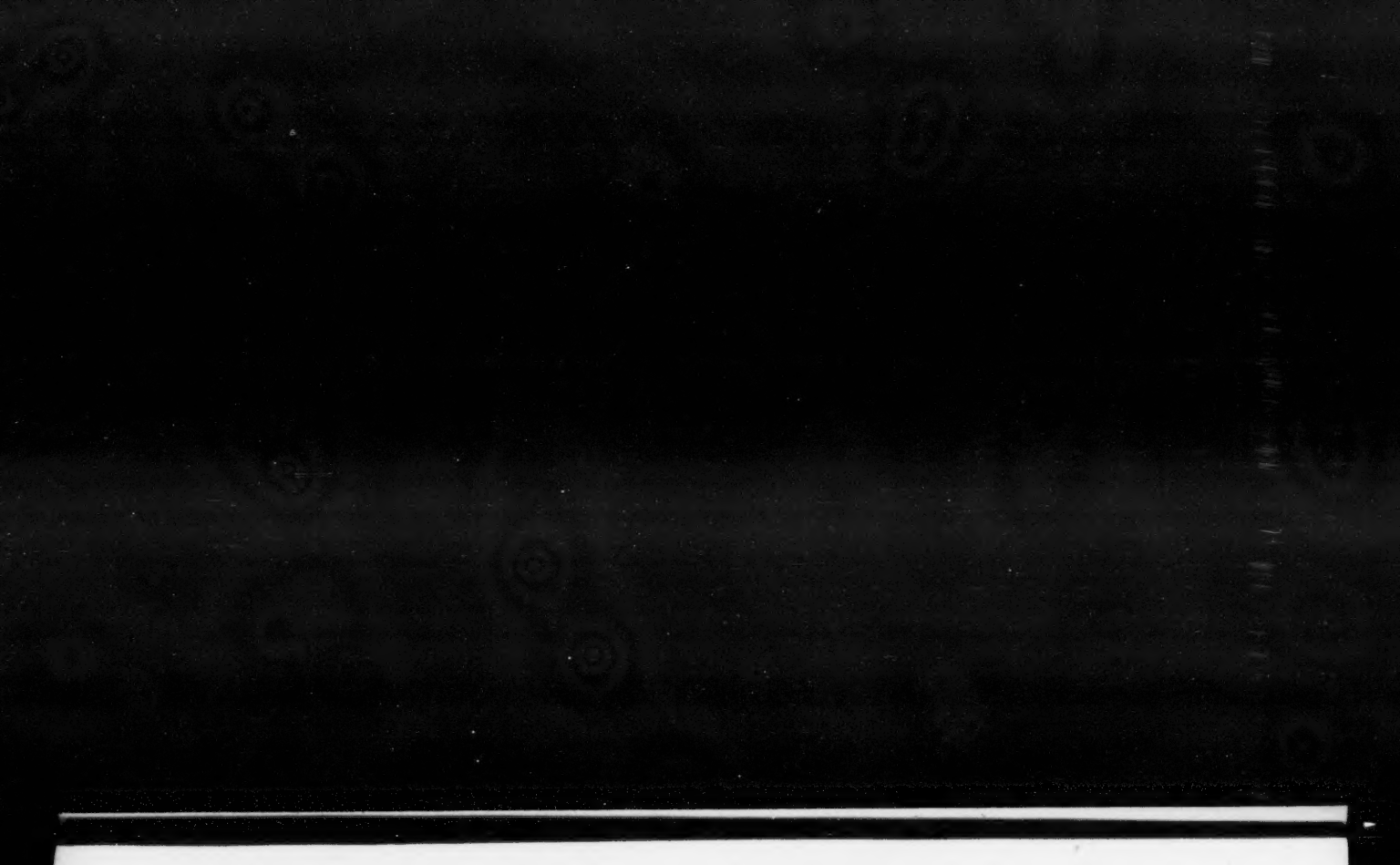
darauf Rücksicht zu nehmen, dass der Syrup der ersten Dekkung nicht mit dem der zweiten vermengt eingekocht wird, weil der letzte natürlich ein schöneres Product als der erstere liefert.

Die Formen, in welche die durch das Verkochen der Melasse erhaltene Zuckermasse gegeben wurde, öffnet man erst nach zwei- bis dreimal 24 Stunden. Oft tritt der Fall ein, dass im Anfange etwas Zucker mit dem Syrup abfliesst; man giebt dann während den ersten Tagen in die Oeffnung der Form einen Stöpsel, in dessen Umkreis kleine Furchen eingeschnitten sind, wodurch zwar dem Syrup, nicht aber dem Zucker der Abfluss gestattet wird.

Es ist gut, den Zucker der zweiten Verkochung, nachdem der grösste Theil des Syrups abgelaufen ist, in eine Temperatur von 22—24° zu bringen, wodurch seine Reinigung sehr befördert wird. Nach 6—8 Wochen ist endlich der Zukker so weit von Melasse befreit, dass er entweder gedeckt oder raffinirt werden kann.

Dr. Kodweiss schliesst seine kleine Schrift mit folgenden Worten.

Manchem unter den Lesern dürfte die Abhandlung dieses oder jenes Theils der Runkelrüben-Zucker-Fabrikation zu kurz gefasst scheinen, diesen erkläre ich hiermit, dass, obgleich sich in diesen Blättern alles *Nothwendige* zum Gelingen der Arbeit, wenn auch oft nur mit kurzen Worten angeführt findet, ich dennoch jederzeit bereit bin, über jedweden Gegenstand mündlich oder schriftlich Belehrung und Auskunft zu ertheilen, so wie jeden Anstand oder Zweifel nach bestem Wissen zu heben.



Organische Chemie.

I.

Ueber einen neuen Alkohol und seine Verbindungen.

Auszug aus einer Abhandlung

von

J. DUMAS und E. PÉLIGOT. *)

(L'Institut, 2. année, No. 78, 79 und 80.)

Der Holzgeist findet sich in dem wässerigen Theile der Destillationsproducte des Holzes aufgelöst; dieser wird decantirt um den unaufgelösten Theer davon zu trennen, und in Fabriken der Destillation unterworfen, um daraus, wenigstens zum Theil, den aufgelösten Theer zu gewinnen; in den zuerst übergegangenen Destillationsproducten muss man den Holzgeist aufsuchen.

Man sammelt also die ersten 10 Litres, von jedem Hectolitre der zu destillirenden Flüssigkeit, und rectificirt dieses rohe Product zu wiederholten Malen, wie wenn es sich darum handelte, Spiritus zu concentriren. Um die Operation abzukürzen, kann man sogleich bei der ersten Rectification gebrannten Kalk in die Destillirblase einbringen, welcher das Wasser an sich zieht, ohne den Holzgeist zu verändern. Man gelangt auch jedenfalls nur zu einer absoluten Rectification des Holzgeistes, wenn man dieses Mittel anwendet.

Das rohe Product, so wie man es sich aus den Holzessig-Fabriken verschaffen kann, ohne den Gang der Arbeit zu stö-

*) Eine kurze Notiz über diesen Gegenstand wurde bereits Bd. 3. dieses Journ. S. 162 mitgetheilt. d. R.

ren, enthält flüchtiges Oel, essigsaures Ammoniak und eine Substanz, die sich mit grosser Leichtigkeit an der Luft braun färbt; durch gehöriges Rectificiren über gebranntem Kalk verschwinden alle diese Substanzen. Bei der ersten Rectification erstaunt man über die grosse Menge Ammoniak, welches sich entwikelt in dem Augenblike, wo man Kalk zusetzt.

Der Holzgeist ist rein, wenn er sich an der Luft nicht färbt, wenn er sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen lässt ohne es zu trüben, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul keinen schwarzen Niederschlag giebt und gar keine Wirkung auf die Reactionspapiere äussert. Zeigt er alle diese Charaktere, so könnte er nur noch Wasser enthalten, von welchem man ihn mittelst Kalk befreit.

Da der Siedepunkt des Holzgeistes sehr niedrig ist, so lassen sich alle Rectificationen bequem im Wasserbade vornehmen, und man siehet daher leicht ein, dass durch bloses Destilliren man ihn vom grössten Theile seiner Beimischungen befreien kann; er hält nur etwas Wasser zurück, was ihm nur mittelst gebrannten Kalkes entzogen werden kann.

Offenbar eignet sich der Destillationsapparat von Cellier-Blumenthal sehr vortheilhaft zu diesem Behufe. Besitzt man denselben nicht, so lässt sich aber eben so gut ein reines Product bei Anwendung einer gewöhnlichen Destillirblase anwenden. Die Folge wird lehren, ob der Holzgeist eine technische Berücksichtigung verdient, und ob es der Mühe werth ist, sich zu seiner Rectification die nöthigen Apparate besonders anzuschaffen, wie man es für die Destillation des Weines thut.

Die Entdeckung des Holzgeistes verdanken wir Philipps Taylor; er fand denselben im Jahre 1812; er veröffentlichte aber seine Beobachtungen erst im Jahre 1822 und zwar nur gelegentlich in einem Briefe an die Redaction des *Philosophical Journal*.

Methylen.

Man hat den Namen *Methylen* einem hypothetischen Radical gegeben, dessen Annahme man nicht vermeiden kann, wenn man alle Verbindungen, welche sogleich beschrieben werden sollen, in einer gemeinschaftlichen Theorie vereinigen will. Dieses Radical ist ein Kohlenwasserstoff, und

zwar er der einfachste von allen; denn er enthält ein Volumen von jedem Element; er bestehet also aus:

4 Atomen Kohlenstoff . . .	153,05	oder	85,95
4 - Wasserstoff . . .	25,00		14,05
	178,05		100,00.

Das Methylen, der Doppelltkohlenwasserstoff, und der Faraday'sche Kohlenwasserstoff waren also drei isomerische*) Körper, in welchen die Atomenanzahl der Elemente sich immer verdoppelt; der erste ist C H, der zweite C_2 H_2, und der dritte C_4 H_4.

Methylenbihydrat oder Holzgeist.

Der Holzgeist ist ein sehr leichtflüssiges, farbeloses Liquidum, von eigenthümlichem Geruch, der zugleich alkoholisch, aromatisch und auch essigätherartig ist. Er verbrennt mit einer dem brennenden Alkohol ähnlichen Flamme; er kocht bei 66°,5, bei 0,761 Barom. Spec. Gew. bei 20° C. = 0,798. Wenn er fast rein ist, lässt er sich selbst im Wasserbade sehr schwierig destilliren, wegen der unaufhörlichen Stösse, welche die Flüssigkeit erleidet, sie mag sich nun allein oder mit gebranntem Kalk gemengt, in der Retorte befinden. Die Rectification von reinem Holzgeist ist desshalb fast unausführbar, wenn man nicht in die Retorte 30 bis 40 Grammen Quecksilber bringt. Letzteres regulirt die Vertheilung der Wärme, wodurch also die Stösse aufhören und dann geschieht das Kochen gleichförmig und die Destillation kann leicht vor sich gehen. Das specifische Gewicht seines Dampfes ist = 1,120.

Aus den Analysen dieses Körpers ergiebt sich folgende Formel:

4 Atome Kohlenstoff . . .	153,05	oder	37,97
8 - Wasserstoff . . .	50,00		12,40
2 - Sauerstoff . . .	200,00		49,63
	403,05		100,00.

Das specifische Gewicht des Dampfes des Holzgeistes stimmt mit dieser Formel. Also jedes Volumen Holzgeist enthält ein Volumen Kohlenstoff, 2 Vol. Wasserstoff und ½ Vol. Sauerstoff.

Bezeichnen wir den Holzgeist als Methylenbihydrat, so ent-

*) Polymerisch nach Berzelius. D. R.

hält er 1 Vol. Wasserdampf und 1 Vol. Methylen auf 1 einziges Vol. verdichtet, oder:

1 Atom Methylen,
2 Atome Wasser.

Der Holzgeist lässt sich an der Luft aufbewahren, z. B. in einer schlecht verschlossenen Flasche, ohne eine Veränderung zu erleiden. Bringt man aber Holzgeistdämpfe, atmosphärische Luft und fein zertheiltes Platin, sogenanntes *Platinschwarz*, mit einander in Berührung, so entwickelt sich sehr viel Hitze, und Ameisensäure wird gebildet. Bekanntlich bildet Alkohol, auf diese Weise behandelt, Essigsäure.

Um diesen Versuch mit Leichtigkeit auszuführen, bringe man eine oben offene Glocke auf einen breiten Teller, worauf sich destillirtes Wasser befindet. Man vertheilt alsdann 15 bis 20 Gr. Platinschwarz in einige Schälchen, bringt den Holzgeist in einen Glascylinder und stellt das Ganze unter die Glocke. Bald verbreiten sich Dämpfe von Holzgeist in der Glocke, und die Einwirkung geschiehet in dem Maasse, als das Gemenge von Dampf und Luft mit dem Platinschwarz in Berührung kommt. Eine grosse Menge von Dämpfen verdichten sich an den Wänden der Gloke, und tröpfeln in das Wasser, welches dadurch bald eine saure Reaction zeigt. Man kann sich aber leicht überzeigen, dass der Holzgeist dieser Oxydation viel besser widersteht, als der Alkohol. Erneuert man den Holzgeist jedesmal, wenn es nöthig ist, so erhält man nach Verlauf von einigen Tagen eine Flüssigkeit, welche sauer genug ist, um in derselben mit Leichtigkeit die Gegenwart von Ameisensäure erkennen zu können.

Jetzt wissen wir mit Bestimmtheit dass sich der Alkohol unter den besagten Umständen in Essigsäure verwandelt, denn er bildet, vermöge seines Wasserstoffs, eine gewisse Menge Wasser und bindet eine dem angegebenen Wasserstoffe entsprechende Menge Sauerstoff; dieselbe Theorie lässt sich auf die Verwandlung des Holzgeistes in Ameisensäure anwenden, denn verliert der Holzgeist bei dieser Einwirkung seinen ganzen Gehalt von Wasserstoff, so findet sich der Sauerstoff, welcher denselben ersetzen muss, in solchem Verhältnisse, dass das Methylenbihydrat genau in Ameisensäurehydrat verwandelt wird, wie aus der folgenden Formel zu ersehen ist:

$C_4 H_4, H_4 O_2 + O_4 = C_4 H_2 O_3, H_2 O + H_4 O_2$.

Der Holzgeist verliert also 4 Vol. Wasserstoff, und bindet 2 Vol. Sauerstoff, was mit der Theorie der Substitutionen übereinstimmt.

Wird der Holzgeist, statt der langsamen Einwirkung der Luft und des Platinschwarzes ausgesetzt zu werden, auf letzteres tropfenweise gegossen, so fängt dieses bald an zu glühen, wie wenn diess mit gewöhnlichem Alkohol geschieht. In diesem Falle verbrennt der Holzgeist, und bildet eine grosse Menge von Kohlensäure. Das Platinschwarz ist hier nur ein bloses Agens, das die Verbrennung der Körper bewerkstelligt, und die Producte sind denen ähnlich, welche der Holzgeit giebt, wenn er an der Luft auf irgend eine Weise entzündet wird.

Chlor wirkt weniger energisch auf Holzgeist als auf Alkohol. Giesst man also Holzgeist in eine mit trockenem Chlorgase gefüllte Flasche, so entwikelt sich keine, oder nur kaum merkliche Wärme, und die Einwirkung geschichet nur langsam, selbst unter Einfluss der Sonnenstrahlen.

Lässt man das Chlorgas im Schatten auf Holzgeist einwirken, unter gelinder Erwärmung der Flüssigkeit, so geschiehet die Einwirkung noch schwierig und langsam. Damit die Bildung von Chlorwasserstoffsäure aufhöre, muss man die Substanz einigemale in einer Chloratmosphäre destilliren.

Diese Wirkung des Chlors kann zur Bildung zweier flüssiger Körper Veranlassung geben, welche sich durch ihre Flüchtigkeit sehr von einander unterscheiden; der eine, der am wenigsten flüssig ist, verbindet sich mit Ammoniak, und bildet einen krystallisirbaren Körper.

Destillirt man eine Lösung von Chlorkalk mit Holzgeist, so erhält man gewöhnliches Chloroform. Der Versuch gelingt eben so leicht als mit Alkohol oder Aceton. Man löst ein Pfund guten Chlorkalk in Wasser auf, decantirt die Flüssigkeit sorgfältig, bringt sie mit einer Unze Holzgeist in eine Retorte und erhitzt. Bald zeigt sich eine Einwirkung und in der Vorlage erhält man eine ölartige Flüssigkeit, nämlich nur reines Chloroform. Durch Decantiren wird es vom überstehenden Wasser befreit; dann wird es eine Zeit lang mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt und über fein zerriebenem kaustischen Baryt rectificirt.

Eine ganz eigene Wirkung üben die Säuren auf den Holzgeist aus; wir werden sie im Detail in den folgenden Artikeln vornehmen. Die Wirkung der oxydirenden Säuren, wie der Salpetersäure, auf den Holzgeist, ist im Vergleiche mit der, welche sie auf den Alkohol ausüben, sehr gering. Man kann ein Gemenge von Holzgeist und Salpetersäure (wie sie im Handel vorkommt) mit einander destilliren, ohne dass eine Einwirkung Statt findet, wenn nicht am Ende der Destillation. Reine Salpetersäure äussert, bei Unterstützung von Wärme, eine sehr lebhafte Wirkung. Es bildet sich eine Menge salpeteriger Dämpfe und Ameisensäure.

Der Holzgeist löst Kali und Natron auf; die Auflösungen verhalten sich wie die mit Alkohol, sie färben sich an der Luft.

Die Einwirkung des Baryts ist ganz eigen; ist der Holzgeist so concentrirt als möglich, so erhitzt er sich stark, wenn man ihn mit dieser Basis in Berührung bringt; er löst dieselbe auf, und bleibt gröstentheils mit ihr verbunden. Derjenige Antheil, welcher im Wasserbade überdestillirt, besitzt weder den Geruch noch die Zusammensetzung des Holzgeistes.

Bringt man Auflösungen von Kali in Holzgeist mit Schwefelkohlenstoff zusammen, so bildet sich ein Product, das dem von Zeise unter dem Namen hydroxanthogensaures Kali beschriebenen Körper ähnlich ist.

Der Holzgeist wirkt als Auflösungsmittel auf die Salze, ungefähr wie der Alkohol; er fällt die schwefelsauren Salze aus ihrer wässerigen Auflösung.

Behandelt man diesen Körper nach Art des Alkohols, um Knallsilber zu bereiten, so erhält man wirklich welches, aber weniger als mit Alkohol und ohne lebhafte Einwirkung.

Der Holzgeist löst die Harze gut auf, und da er weniger flüchtig als Alkohol ist, so ist seine Anwendung bei der Firnissbereitung ganz am rechten Orte. Ohne Zweifel wird er einst ganz die Stelle des Alkohols zu diesem technischen Behufe an solchen Orten vertreten, wo der Preis des Alkohols zu hoch stehet.

Als Auflösungsmittel für solche Körper, welche sehr wasserstoffreiche Substanzen zu ihrer Auflösung bedürfen, eignet sich der Holzgeist nicht so gut als der Alkohol; dagegen ist er

vortheilhafter zur Auflösung von sauerstoffreichen Körpern. Spricht man also von Wasser, Holzgeist, Alkohol, Aether, so kann man sich einen genauen Begriff von dem Range und der Tendenz dieser Körper als Auflösungsmittel machen. Man siehet, dass der Holzgeist sich mit Vortheil bei der Analyse der organischen Körper anwenden lässt.

Methylenhydrat.

Destillirt man ein Gemenge von 1 Th. Holzgeist mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure, so zeigen sich Erscheinungen, welche denen bei der Destillation eines Gemenges von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure ganz ähnlich sind. Das Gemenge bräunt sich etwas und wird am Ende schwarz, es blähet sich aber nicht so leicht auf als diess mit gewöhnlichem Alkohol geschieht.

Von dem Anfange, wo die Masse aufbraust, bis dass die Einwirkung aufhört, entwikeln sich Gase in Menge. Man erkennt leicht die Gegenwart von Kohlensäure und schwefeliger Säure in denselben. Um diese beiden wegzuschaffen, lässt man die Gase vier und zwanzig Stunden lang mit Stückchen von kaustischem Kali in Berührung stehen. Nach Verlaufe dieser Zeit bleibt ein Gas zurück, das nicht mehr sauer ist, sich in Wasser vollständig löst, einen ätherartigen Geruch besitzt und mit einer dem Alkohol ähnlichen Flamme verbrennt. Dieses Gas, das wir mit dem Namen *Methylenhydrat* belegt haben, ist in Beziehung auf den Holzgeist, was der gewöhnliche Aether für den Alkohol ist, d. h. das Methylenbihydrat hat die Hälfte seines Wassergehaltes verloren, um das hydratische Gas zu bilden, auf dieselbe Art wie der Alkohol die Hälfte seines Wassers verliert, um gewöhnlichen Aether zu bilden.

Den Resultaten der Analysen zufolge muss man annehmen, dass das Methylenhydrat bestehet aus:

2 Vol.	Kohlenstoff . . .	0,8432
2 -	Wasserstoff . . .	0,1376
1 -	Wasserdampf . . .	0,6200
		1,6008

Dieser Körper zeigt eines der merkwürdigsten Beispiele von Isomerie, denn er besitzt genau dieselbe Zusammensetzung

als der Alkohol und dasselbe specifische Gewicht, als der Alkoholdampf.

Die Anzahl und die Condensation der Atome sind in diesen beiden Körpern ganz dieselben, die Anordnung dieser Atome kann aber nicht dieselbe sein, da man eine so grosse Verschiedenheit in ihren Eigenschaften bemerkt.

Aus der Theorie der Substitutionen lässt sich diese Verschiedenheit ganz gut erklären. In der That enthält jeder dieser Körper ein Volumen Wasserdampf; aber der Wasserstoff und der Kohlenstoff, welche 1 Vol. doppelten Kohlenwasserstoff im gewöhnlichen Alkohol bilden, repräsentiren 2 Vol. eines andern Kohlenwasserstoffs in der neuen Gasart, nämlich, 2 Vol. Methylen.

Offenbar bieten der Alkohol und das Methylenhydrat eine sehr gute Gelegenheit dar, um vergleichungsweise zwei gleich zusammengesetzte in ihren Eigenschaften ganz verschiedene Körper zu studiren. Diese beiden Körper lassen sich in grossen Mengen rein darstellen, und können in Beziehung auf optische oder calorimetrische Versuche leicht gehandhabt werden.

Betrachten wir das Methylenhydrat unter diesem Gesichtspunkte, so finden wir es zusammengesetzt aus:

4 Atomen	Kohlenstoff . . .	153,05	oder	32,68
6 -	Wasserstoff . . .	37,50	-	12,90
1 -	Sauerstoff . . .	100,00	-	34,42
		290,55		100,00.

1 Atom	Methylen . . .	178,05	oder	61,28
2 -	Wasser	112,50	-	38,72
		290,55		100,00.

Endlich enthält jedes Vol. von diesem Gase 2 Vol. Methylen auf 1 Vol. Wasserdampf.

Das Methylenhydrat ist ein farbloses Gas, von ätherartigem Geruch, das mit blasser Flamme brennt, gerade wie der Alkohol; bei 16° erkältet wird es nicht flüssig. Das Wasser löst ungefähr, bei 18°, das 37fache seines Volumens davon auf, erlangt einen ätherartigen Geruch, und einen Geschmack nach Pfeffer. Alkohol löst noch mehr auf; ebenso Holzgeist. Schwefelsäure löst davon eine grosse Menge auf, giebt es aber wieder ab, wenn sie mit Wasser verdünnt wird.

Lässt man Methylenbihydrat auf Wasserstoffsäuren einwir-

ken, so bilden sich neue Producte, ganz analog dem Hydrochloräther, Hydriodaether u. s. w. Nach der obigen Annahme befindet sich in diesen Körpern immer 1 Volumen Säure auf 1 Vol. Methylen, so dass das Wasser im Methylenbihydrat sich abscheidet und während der Einwirkung frei wird.

Wenn wir diese Art von Verbindungen betrachten, so sehen wir leicht die Nothwendigkeit eines Radicals ein, gerade wie diess schon früher angenommen worden ist. In der That, bleibt in diesen Verbindungen nur Kohlenstoff und Wasserstoff zurück, so dass, wenn man ihre Bildung verstehen will, man genöthiget ist, das Dasein dieses Radicals oder irgend eines analogen Kohlenwasserstoffs anzunehmen. Weiter unten werden wir die Gründe auseinander setzen, die uns bewogen, die schon früher angeführte Hypothese anzunehmen, welche wir wegen der Nothwendigkeit, alle Thatsachen bequem und verständlich zu ordnen, gewählt haben, obgleich sie nicht vom Anfange an im Stande war, alle unsere Versuche mit Sicherheit zu leiten.

Chlorwasserstoffsaures Methylen.

Das chlorwasserstoffsaure Methylen entspricht dem Chlorwasserstoffäther, aber es wird nicht ganz auf dieselbe Weise dargestellt. Die bequemste Darstellungsmethode desselben besteht darin, ein Gemenge von 2 Th. Seesalz, 1 Th. Holzgeist und 3 Th. concentrirter Schwefelsäure zu erhitzen. Bei gelinder Wärme erhält man ein Gas, das über Wasser aufgesammelt werden kann und reines chlorwasserstoffsaures Methylen ist. Das Wasser nimmt die Dämpfe der verschiedenen zufälligen Producte auf, welche sich entwickeln können; diese können sein Holzgeist, Methylenhydrat und Schwefelsäure.

Versucht man dieses Gas zu verdichten, so erhält man bei — 18° keine Spur von flüssigem Product; wahrscheinlich lässt es sich erst bei einer noch niedrigeren Temperatur flüssig machen.

Das chlorwasserstoffsaure Methylen ist ein farbloses Gas, riecht nach Aether und besitzt einen zuckerartigen Geschmack. Es verbrennt mit weisser, grünrandiger Flamme. Wasser löst bei 16° und 0,765MM. Barom. das 2,8fache seines Volumens davon auf.

Das chlorwasserstoffsaure Methylen, sowohl in gasförmigem

Zustande, als in Auflösung, ist ein vollkommen neutraler Körper, ohne Wirkung auf Lackmus, reagirt nicht auf Silbersolution, und verhält sich demnach ganz wie der Chlorwasserstoffäther.

Sein durch Versuche bestimmtes specifisches Gewicht ist = 1,7406 *), während das der Chlorwasserstoffsäure = 1,2474 ist. Offenbar besteht es aus 1 Vol. Methylen und 1 Vol. Chlorwasserstoffsäure zu 1 Vol. verdichtet; diess giebt:

1 Vol. Methylen	0,4904
1 - Chlorwasserstoff . .	1,2474
1 Vol. Chlorwasserstoff-Methylen . .	1,4378.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist also folgende:

4 At. Kohlenstoff . . .	153,05	oder	24,17	100,00.
6 - Wasserstoff . . .	37,50		5,92	
2 - Chlor	442,65		69,91	
	633,20.			

Oder:

1 At. Methylen	178,05	oder	28,12	100,00.
1 - Chlorwasserstoffsäure	455,15		71,88	
	633,20.			

Das chlorwasserstoffsaure Methylen zersetzt sich vollkommen in der Rothglühhitze. Der Versuch ist leicht auszuführen, denn man braucht nur das Gas in dem Maasse, als es sich bildet, in eine Woulf'sche Flasche zu leiten, um es zu waschen, dann in eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre, um es zu trocknen, endlich in eine glühende Porcellanröhre, wo es sich zersetzt. So lange die Röhre nicht rothglühend ist, geschieht keine Zersetzung; ist aber die Temperatur bis zur Rothglühhitze gestiegen, so zersetzt sich das chlorwasserstoffsaure Methylen in Chlorwasserstoffsäure und ein kohlenstoffhaltiges Gas. Die Porcellanröhre bedeckt sich dann mit einer dünnen Schicht von Kohle.

Es wäre unnütz, wollte man Verhältnisse zwischen der Chlorwasserstoffsäure und dem kohlenhaltigen Gase aufsuchen; denn es ist bekannt, dass in einem Apparate, woran Korkstöpsel befestigt sind, die Chlorwasserstoffsäure auf eine veränderliche Weise absorbirt wird, und zwar, dass diess in einer hinreichenden Menge geschieht, um die Verhältnisse verändern zu können.

*) Im Originale steht, wahrscheinlich durch einen Druckfehler, 1,2406.

Hat man das Gas durch Waschen mit Wasser von Chlorwasserstoffsäure befreit, so bleibt zuweilen etwas chlorwasserstoffsaures Methylen zurück, welches nur durch vieles Wasser entfernt werden kann. Man muss also das Gas so lange waschen, bis es verbrennt, ohne Chlorwasserstoffsäure zu bilden.

So gereinigt, verbrennt das kohlenhaltige Gas mit gelber Flamme. Bei der Detonation giebt es ungefähr ein dem seinigen gleiches Volumen Kohlensäure, indem es ungefähr $^3/_2$ Vol. Sauerstoff zerstört. Im Dunkeln wirkt Chlor nicht auf dasselbe, aber bei auffallenden Sonnenstrahlen verbinden sich die beiden Gase mit einander.

Es ist wahrscheinlich, dass, wenn diese Zersetzung sorgfältig untersucht wird, man es dahin bringen kann, reines Methylen zu erhalten, wenn man die gehörige Temperatur gerade trifft.

Jodwasserstoffsaures Methylen.

Diese Verbindung erhält man sehr leicht durch Destillation von 1 Th. Phosphor mit 8 Th. Jod und 12 oder 15 Th. Holzgeist. Das Jod wird im Holzgeiste aufgelöst, die Auflösung in eine Retorte gebracht und der Phosphor nach und nach zugesetzt. Die ersten Stückchen bewirken eine sehr lebhafte Reaction, begleitet von Wärme und einer Entwickelung von Jodwasserstoffsäure. Hat das Aufbrausen nachgelassen, so setzt man die letzten Stückchen Phosphor noch hinzu, rührt um und erhitzt dann die Retorte, denn sonst würde das Aufbrausen ganz aufhören. Man destillirt so lange, als sich eine ätherartige Flüssigkeit entwickelt.

Der Rückstand enthält phosphorige Säure, Phosphormethylensäure und Phosphor; es ist ganz farblos. Die in die Vorlage übergegangene Flüssigkeit besteht aus Holzgeist und jodwasserstoffsaurem Methylen. Letzteres wird durch Zusatz von Wasser augenblicklich ausgeschieden. Das Gewicht des erhaltenen Körpers beträgt ungefähr eben so viel, als die angewandte Menge Jod. Das so dargestellte jodwasserstoffsaure Methylen ist aber nicht rein genug; man muss es noch, mit Chlorcalcium und Bleiglätte im Ueberschusse, im Wasserbade destilliren.

Das jodwasserstoffsaure Methylen ist farblos, nur wenig brennbar; es verbrennt vollständig nur in der Flamme einer Lampe und verbreitet dann reichliche violette Dämpfe. Sein specifisches Gewicht ist bei 22° C. = 2,237; es kocht bei 40° oder 50°.

Die Analyse giebt die Formel $C_4 H_6 I_2$, was sich schon aus der Theorie der Aetherarten ableiten liess. Die Zusammensetzung ist demnach:

4 Atome Kohlenstoff . . .	153,05	oder	8,65	100,00.
6 - Wasserstoff . . .	37,50		2,12	
2 - Jod	1579,50		89,23	
	1770,05			

Oder:

1 Atom jodwasserstoffsaures Methylen besteht aus				
1 Atom Methylen	178,05	oder	10,06	100,00.
1 - Jodwasserstoffsäure	1592,00		89,94	
	1770,05.			

Lässt man Sauerstoffsäuren auf den Holzgeist einwirken, so veranlasst man die Bildung von zweierlei Producten. Die einen sind wirkliche neutrale Salze, und entsprechen den durch Alkohol gebildeten Aetherarten; die andern sind wirkliche saure Salze und entsprechen der Schwefelweinsäure oder Phosphorweinsäure.

Die ersteren sind vollkommen neutral, und können leichter erhalten werden, als die entsprechenden, durch Alkohol gebildeten, Körper, und enthalten alle 1 Atom Methylen, 1 Atom Säure und 1 Atom Wasser. Sie sind flüchtiger und feuerbeständiger, als die entsprechenden alkoholischen Verbindungen.

Um die Theorie dieser Verbindungen genau aufzustellen, braucht man nur eine einzige davon mit allem Detail zu untersuchen, und wir haben hierzu vorzugsweise eine ganz neue Verbindung gewählt, das neutrale schwefelsaure Methylen, von welchem man in der Reihe der alkoholischen Verbindungen kein entsprechendes Salz vorfindet, zum wenigsten in dem Zustande der Reinheit, in welchem dieses erhalten worden ist.

Schwefelsaures Methylen.

Die einfachste Methode, dieses Salz zu erhalten, bestehet darin, 1 Th. Holzgeist mit 8 oder 10 Th. concentrirter Schwefelsäure zu destilliren. Sobald das Sieden beginnt, sieht man

eine ölartige Flüssigkeit, welche mit einer methylenhaltigen Flüssigkeit gemengt ist, in der Vorlage sich absetzen. Bald bildet sich die ölartige Flüssigkeit in sehr reichlichem Maasse, und wenn die Destillation beendigt ist, so beträgt die Menge der letzteren wenigstens eben so viel, als die Menge des angewandten Holzgeistes. Das saure Gemenge muss langsam destillirt werden, aber bei anhaltendem Kochen. Bei Beobachtung dieser Vorsicht kann man am Schlusse der Destillation das Feuer ohne Gefahr erhöhen; es wird kein Aufschäumen Statt finden.

Hat man die ölartige Flüssigkeit durch Decantiren von dem wässrigen oder methylenhaltigen Liquidum befreit, so schüttelt man sie mit etwas Wasser, und dann mit etwas Chlorcalcium. Man rectificirt sie dann zu wiederholten Malen über fein zerriebenem, kaustischen Baryt. Endlich thut man wohl, dieselbe unter die Luftpumpe, mit concentrirter Schwefelsäure und Kali, zu stellen.

Dieses ölartige Liquidum kann Spuren von Schwefelsäure, schwefliger Säure, Wasser, Holzgeist enthalten; es lässt sich demnach leicht begreifen, zu welchem Zwecke die vorigen Reinigungen jedesmal dienten. Durch das Waschen mit Wasser wird die Schwefelsäure entfernt, das Chlorcalcium bemächtigt sich des Wassers, der Baryt der schwefeligen Säure; endlich wird im luftleeren Raume die Reinigung vollständig bewerkstelligt, indem dadurch der Holzgeist, oder selbst etwas schwefelige Säure, welche vom Baryt nicht aufgenommen wurde, entfernt wird.

Das ölartige Product, welches nach diesen verschiedenen Behandlungen zurückbleibt, ist farblos, besitzt einen knoblauchartigen Geruch und bei 22° C. ein specifisches Gewicht von 1,324; es siedet bei 188° C., bei einem Barometerstande von 0,761 MM.

Das neutrale schwefelsaure Methylen lässt sich nicht allein ohne Veränderung destilliren, sondern erträgt auch, ohne sich zu zersetzen, eine Temperatur von 200°, was gewiss sehr merkwürdig ist.

Kaltes Wasser zersetzt es langsam, und durch kochendes Wasser wird es sehr schnell, unter starker Wärmeentwickelung, zerstört. Das schwefelsaure Salz verschwindet gänzlich, ohne ein neues Oel zu bilden; es bildet sich weiter nichts, als

Schwefelmethylensäure und Methylenbihydrat, welches sich wieder erzeugt.

Es ist ganz ohne Wirkung auf kaustischen Baryt. Barythydrat, und im Allgemeinen die hydratischen oder aufgelösten Alkalien, zersetzen es sehr leicht. Bringt man z. B. eine Auflösung von kaustischem Kali mit demselben in Berührung, so tritt sogleich eine starke Wärmeentwickelung ein; das schwefelsaure Methylen verschwindet gänzlich und hinterlässt nur schwefelmethylensaures Kali und Holzgeist. Also wird bei dieser Reaction das Wasser gebunden, um den Holzgeist wieder zu erzeugen.

Diese bestimmte Einwirkung der aufgelösten Alkalien, so wie die Analyse, stellen zwischen dem neutralen schwefelsauren Methylen und dem neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff von Sérullas eine Verschiedenheit auf, welche uns überraschen würde, wenn wir sie nicht einer genauern Untersuchung unterwürfen. Man weiss, dass der Sérullas'sche Körper nur ein halbes Atom Wasser enthält; mit Kali behandelt, giebt er einen öligen Kohlenwasserstoff. Das neutrale schwefelsaure Methylen enthält ein Atom Wasser und giebt mit Kali keinen öligen Kohlenwasserstoff.

Diese Unterschiede sind sehr gross; man hat aber Grund, anzunehmen, dass der Sérullas'sche Körper nichts anders sei, als ein veränderliches Gemenge von einem neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff, das dem neutralen schwefelsauren Methylen analog ist, einem öligen Kohlenwasserstoff, mit dessen Ausscheidung sich Sérullas begnügte, als er glaubte, zu seiner Bildung gelangt zu sein.

Das schwefelsaure Methylen zeigt sehr wichtige Eigenschaften, in so fern diese uns gestatten, mit ihnen alle analogen Verbindungen des Methylens hervorzubringen.

Mit geschmolzenem Seesalz erhitzt, bildet sich schwefelsaures Natron und entwickelt sich gasförmiges chlorwasserstoffsaures Methylen. Beim Erhitzen mit Cyanquecksilber oder Cyankalium, erhält man schwefelsaures Kali und schwefelsaures Quecksilber und zugleich cyanwasserstoffsaures Methylen, das sich zu einer Flüssigkeit ansammelt. Destillirt man es über benzoësaurem Kali, so bildet sich Benzoëäther. Beim Erhitzen mit ganz trockenem, ameisensauren Natron, erhält man

Ameisenäther, der sich durch kein anderes Mittel hervorbringen liess. Endlich, bringt man es mit alkalischen Schwefelmetallen in Berührung, so erhält man flüssige Körper, die dem Mercaptan von Zeise analog sind; sie verbreiten aber einen fürchterlichen Gestank, so dass ihr Studium sehr dadurch erschwert wird.

Salpetersaures Methylen.

Dieser Körper ist in der That nichts anders, als eine Verbindung von Salpetersäure, Methylen und Wasser, in solchen Verhältnissen, wie das schwefelsaure Salz oder ähnliche Körper. Beim Alkohol finden wir keine entsprechende Verbindung. Man möchte glauben, dass der salpetersaure Doppelt-Kohlenwasserstoff den zersetzenden Kräften hier nicht zu widerstehen vermöge und sich desshalb in salpetrigsauren Doppelt-Kohlenwasserstoff verwandle. Da nun der Holzgeist immer beständigere Verbindungen giebt, als der Alkohol, so konnte sich das salpetersaure Methylen wohl bilden. Da aber der salpetersaure Doppelt-Kohlenwasserstoff sich nicht bilden kann, so lässt sich schon voraussetzen, dass das Stickstoffmethylen (*azotate de méthylène*) wenig beständig sein wird. Wirklich detonirt es, in Dampfform, schon bei niedriger Temperatur mit einer solchen Heftigkeit, dass seine Entdecker, nach der Reihe, einen Schaden davon trugen, was sie verhinderte, diesen in so vieler Hinsicht interessanten Körper vollständig zu untersuchen.

Das salpetersaure Methylen lässt sich nicht direct durch Einwirkung von Salpetersäure auf Holzgeist erzeugen; es zeigen sich blos am Ende der Operation einige rothe Dämpfe und eine gewisse Menge Ameisensäure. Das salpetersaure Methylen lässt sich dagegen sehr gut darstellen, wenn man Salpeter mit einem Gemenge von Holzgeist und Schwefelsäure behandelt.

Der Apparat hierzu besteht aus einer grossen tubulirten Retorte, einer ebenfalls tubulirten Vorlage, welche mit einer Flasche mit Salzwasser, die von einer Frostmischung umgeben ist, in Berührung stehet, endlich aus einer Röhre, welche die Gase in das Kamin führt. Man bringt in die Retorte 50 Gr. pulverisirten Salpeter und setzt dazu unmittelbar ein Gemenge von 100 Gr. Schwefelsäure mit 50 Gr. Holzgeist. Die Einwirkung, von der zuerst sich entwickelnden Wärme im Gemenge begünstigt, beginnt und schreitet von selbst weiter, ohne

dass man nöthig hat, zu erhitzen. Es zeigen sich nur wenig rothe Dämpfe im Apparate; es bildet sich, im Gegentheil, sehr viel ätherartiger Dampf, der sich zum Theil in der Vorlage, zum Theil in der erkälteten Flasche verdichtet. Ist die Einwirkung beendigt, so giesst man die Flüssigkeit der Vorlage in die Flasche und erhält so, am Boden derselben, eine dicke farblose Lage des neuen Aethers. Um ihn zu reinigen, wird er decantirt und zu wiederholten Malen über einem Gemenge von Bleiglätte und Chlorcalcium destillirt. Die Destillation lässt sich sehr gut im siedenden Wasserbade vornehmen. Das angegebene Gemenge liefert wenigstens 50 Gr. des neuen Körpers.

Dieses Product ist noch nicht rein und enthält offenbar zwei verschiedene Aether. Denn wird es destillirt, so sieht man, dass sein Siedepunkt, der zuerst bei 60° Statt findet, sich nach und nach erhöhet, bis er zu 66° gelangt ist, wo er, ohne Veränderung, stehen bleibt. Derjenige Theil, der zwischen 60° und 63° überdestillirt, zeigt einen deutlichen Geruch nach Cyanwasserstoffsäure. Das Product, das bei 60° kocht, bildet die grössere Menge und ist offenbar reiner; es ist das salpetersaure Methylen.

Dieser Körper ist farblos, besitzt bei 22° C. ein specifisches Gewicht von 1,182, siedet bei 66°, verbreitet einen schwachen ätherartigen Geruch. Er ist vollkommen neutral, verbrennt lebhaft und mit gelber Flamme. Bringt man einige Tropfen davon in eine Glasröhre und erhitzt dieselbe, so verwandelt sich die Flüssigkeit bald in Dampf und detonirt mit Heftigkeit; ist der Dampf in einer Kugel (*ampoule*) enthalten, so detonirt er sehr heftig, und geschieht sie in einem Ballon von ¼ Litre Inhalt, so ist man einer grossen Gefahr ausgesetzt.

Das salpetersaure Methylen ist also ein Körper, der sich nicht ohne Vorsicht handhaben lässt; im flüssigen Zustande scheint er ohne Gefahr, aber in Dampfform, bei einer Temperatur, die 120° nicht überschreitet, detonirt er mit grosser Heftigkeit. Es ist übrigens leicht einzusehen, warum dieser Körper detonirt; in der That enthält er Salpetersäure, Wasserstoff und Kohlenstoff, d. h. ähnliche Elemente, wie das Schiesspulver. Die Producte der Detonation sind Salpetergas, Kohlensäure und Wasser.

Obgleich diese Substanz so stark explodirt, kann man sie,

merkwürdiger Weise, doch durch Verbrennung mit Kupferoxyd in der Rothglühhitze analysiren, gerade wie alle andere organische Körper, nur geschieht die Zersetzung stossweise; aber, der grossen Heftigkeit zufolge, mit welcher der reine Dampf explodirt, sollte man glauben, die Röhre müsse in Stücke zerspringen, was doch nicht Statt findet.

Das salpetersaure Methylen wird durch Ammoniak nicht verändert; eben so wenig auch eine kalte wässerige Kalilösung, wenigstens geschieht diess nicht schnell. Dagegen, bei gelinder Wärme, mit einer alkoholischen Kalilösung, gehet die Zersezzung rasch vor sich; bald erfüllt sich letztere mit Salpeterkrystallen, welche leicht zu erkennen sind.

Das salpetersaure Methylen scheint sich wenig im Wasser zu lösen. Alkohol, Holzgeist und ähnliche Körper lösen es dagegen leicht auf.

Kleesaures Methylen.

Es ist diess die erste Verbindung dieser Art, welche mit Holzgeist erhalten wurde.

Um das kleesaure Methylen darzustellen, destillirt man ein Gemenge von gleichen Theilen Schwefelsäure, Kleesäure und Holzgeist. In der Vorlage erhält man eine spirituöse Flüssigkeit, welche, beim Stehen an der Luft, sich bald verflüchtigt, und einen in schönen rhomboëdrischen Blättchen krystallisirten Rückstand zurücklässt. In dem Maasse als die Destillation fortschreitet, vermehrt sich die Quantität dieses krystallisirten Productes. Am Schlusse der Operation gestehet die erhaltene Flüssigkeit zu einer Masse.

Ist die Destillation beendigt, so lässt man die Retorte erkalten, und setzt einen Theil Holzgeist dazu; man destillirt aufs Neue und erhält dieselben Resultate.

Die von diesen beiden Destillationen herrührenden Krystalle, werden auf einem Filtrum gut ausgepresst, durch Schmelzen im Oelbade gereinigt, um sie zu trocknen, und über trokkene Bleiglätte destillirt, um die Kleesäure wegzuschaffen. Am Ende erhält man reines kleesaures Methylen.

Dieser Körper ist farblos, besitzt einen dem gewöhnlichen Oxalaether analogen Geruch, schmilzt gegen 51° und kocht bei

161°, bei einem Barometerstande von 0,761MM., und krystallisirt in Rhomboëdern.

Das kleesaure Methylen löst sich in kaltem Wasser, und die Auflösung zersetzt sich bald, besonders wenn sie warm ist, und verwandelt sich in Kleesäure und Holzgeist. Eine frisch bereitete neutrale Auflösung fällt Kalkwasser augenblicklich. Die hydratischen Alkalien zersetzen es rasch und bilden kleesaure Salze und Holzgeist. Wasserfreie Basen, wenigstens das Bleioxyd, verändern es nicht. Trockenes Ammoniak verwandelt es in ein neues Product, das weiter unten beschrieben werden soll. Flüssiges Ammoniak verhält sich mit ihm wie mit Oxalaether, und verwandelt sich in Oxamid, in Folge der nachstehenden Reaction:

$$C_4\ O_3, H_4\ C_4, H_2\ O + Az_2\ H_6 = C_4\ O_2, Az_2\ H_4 + C_4\ H_4, H_4\ O_2,$$

welche zeigt, dass alles Methylen im oxalsauren Salze sich wieder zu Holzgeist verwandelt hat.

Die Analyse giebt folgende Zusammensetzung für das kleesaure Methylen.

8 At. Kohlenstoff . . .	306,10	oder	41,18	100,00.
6 - Wasserstoff . . .	37,50		5,04	
4 - Sauerstoff . . .	400,00		53,78	
	743,60.			

Oder:

1 At. Methylen	178,05	oder	23,95	100,00.
1 - Kleesäure	453,05		60,92	
2 - Wasser	112,50		15,13	
	743,60.			

Essigsaures Methylen.

Diese Verbindung kann leicht und in grosser Menge dargestellt werden, wenn man 2 Th. Holzgeist mit 1 Th. krystallisirbarer Essigsäure und 1 Th. käuflicher Schwefelsäure destillirt. Das erhaltene Product bringt man mit einer Chlorcalciumlösung in Berührung, wodurch sogleich eine reichliche Menge von einer aetherartigen Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist, und viel essigsaures Methylen enthält, abgeschieden wird. Da diese Flüssigkeit noch etwas schweflige Säure und Holzgeist enthält, so schüttelt man sie mit gebranntem Kalk und digerirt

sie 24 Stunden lang mit Chlorcalcium, das den Holzgeist an sich ziehet; das essigsaure Methylen bleibt rein zurück.

Die Resultate der Analyse, führen zu der sehr einfachen Formel:

$$C_3\ H_2\ O \text{ oder } C_{12}\ H_{12}\ O_4,$$

welche sich zerlegen lässt in:

$$H_2\ O,\ C_4\ H_4,\ C_8\ H_6\ O_3,$$

was mit der Formel des gewöhnlichen Essigäthers analog ist; die Berechnung giebt:

12 At. Kohlenstoff . . .	459,10	oder	49,15	100,00.
12 - Wasserstoff . . .	75,00		8,03	
4 - Sauerstoff . . .	400,00		42,82	
	934,10.			

1 Atom essigsaures Methylen enthält also:

1 Atom Methylen . . .	178,05	oder	19,06	100,00.
1 - Essigsäure . . .	643,55	-	68,90	
2 - Wasser	112,50	-	12,04	
	934,10.			

Es wird keinem geübten Chemiker entgehen, dass das essigsaure Methylen mit dem gewöhnlichen Ameisenaether isomerisch ist, wie man diess aus den folgenden Formeln ersehen kann:

Essigsaures Methylen $C_{12}\ H_{12}\ O_4 = C_4\ H_4,\ H_2\ O,\ C_8\ H_8\ O_3$
Ameisenaether . . $C_{12}\ H_{12}\ O_4 = C_8\ H_8,\ H_2\ O,\ C_4\ H_2\ O_3$.

Das essigsaure Methylen zeigt übrigens dieselbe Art der Verdichtung, wie der gewöhnliche Ameisenaether; indem jedes Atom dieses Körpers 4 Volumen Dampf entspricht.

Das essigsaure Methylen ist ein farbloses ätherartiges Liquidum, von sehr angenehmen, an Essigäther erinnerndem Geruch; es kocht bei 58° C, unter einem Drucke von 0,762MM; spec. Gew. ungefähr = 0,919 bei 22°.

Die durch Versuche bestimmte Dichtigkeit seines Dampfes ist = 2,563; die Berechnung giebt 2,5738.

Benzoësaures Methylen.

Man erhält dieses Salz, wenn man 2 Thl. Benzoësäure, 1 Th. Schwefelsäure, 1 Th. Holzgeist mit einander destillirt, und das Destillationsproduct durch Wasser ausfällt. Bei 2 oder 3maliger Wiederholung der Destillation des Rückstandes bei der

ersten Operation, mit neuen Quantitäten Holzgeist, erhält man noch mehr benzoësaures Methylen. Das rohe, durch Fällen mit Wasser erhaltene Product, wird 2 oder 3 mal gewaschen, mit Chlorcalcium geschüttelt, decantirt und über trockene Bleiglätte destillirt; endlich wird es gekocht bis dass es einen constanten Siedepunct erreicht hat. Dieser ist ungefähr bei 198°.

Die Analyse führt zu folgender Formel:

1 Atom	Methylen . . .	178,05	oder	10,33	100,00.
1 -	Benzoësäure . .	1433,80		83,15	
2 -	Wasser	112,50		6,52	
		1724,05.			

Es kann auch noch erhalten werden, wenn man hippursauren Kalk, mit Schwefelsäure und Holzgeist destillirt. Endlich kann man es sich noch, durch bloses Destilliren eines Gemenges von ganz trockenem benzoësauren Natron mit neutralem schwefelsauren Methylen verschaffen. Das auf diese Weise dargestellte Salz, ist dem vorigen Producte gleich.

Das benzoësaure Methylen ist ölig, farblos, von angenehmem balsamischen Geruch, es kocht bei 198°5, unter einem Drucke von 0,761MM; es scheint sich in Wasser nicht zu lösen, löst sich dagegen leicht in Holzgeist und in alkoholischen und ätherischen Flüssigkeiten auf.

Aus der Dichtigkeit des Dampfes ersehen wir, das jedes Atom 4 Vol. Dampf entspricht, wie beim gewöhnlichen Benzoëäther. Der Versuch gab 4,717 für die Dichtigkeit, die Berechnung 4,7506.

Chlorkohlenoxyd-Methylen (Oxichlorocarbonate de méthylène).

Leitet man Holzgeist in einen, mit Chlorkohlenoxyd-Gas gefüllten Ballon, so erhöhet sich die Temperatur bedeutend, und die Einwirkung ist in einigen Augenblicken beendigt. Man erhält Chlorwasserstoffsäure und Chlorkohlenoxyd-Methylen welches sich in Gestalt eines schweren Oeles abscheidet, wenn der angewandte Holzgeist etwas wässerig ist. Durch Zusatz von Wasser beschleunigt man dessen Fällung. Vom Wasser trennt man es durch Decantation, es wird dann im Wasserbade, über Chlorcalcium und Bleiglätte, im Ueberschusse rectificirt, und endlich in der Kälte über einigen Stücken Chlorcalcium digerirt,

wenn man befürchtet, es möchte dem Oele etwas Holzgeist beigemengt bleiben.

Aus der Analyse ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

8 Atome	Kohlenstoff . . .	306,04	oder	25,9	100,00.
6 -	Wasserstoff . . .	37,50		3,1	
2 -	Chlor	442,64		37,3	
4 -	Sauerstoff . . .	400,00		33,7	
		1186,18.			

Dieser Körper entsteht durch folgende Reaction:

$$C_4\,H_4,\,H_4\,O_2 + C_4\,O_2\,Cl_4 = C_4\,H_4,\,H_2\,O,\,C_4\,O_3\,Cl_2 + Cl_2\,H_2.$$

Ein Atom Wasser des Holzgeistes wird also zersetzt, der Sauerstoff gehet zum Chlorkohlenoxyd, und ersetzt das Chlor, das sich in Chlorwasserstoffsäure verwandelt hat. Das so gebildete neue Chlorkohlenoxyd und das Methylenhydrat, bleiben nach der Zersetzung des Wassers und Holzgeistes, und sind gerade in solchen Verhältnissen vorhanden, dass sie Chlorkohlenoxyd-Methylen bilden können.

Dieser Körper ist ein farbloses, sehr leichtflüssiges Liquidum, von durchdringendem Geruch; er verbrennt mit grüner Flamme.

Doppeltschwefelsaures Methylen oder Schwefelmethylensäure (Disulfate de méthylène ou acide sulfométhylique).

Unter den Methylenverbindungen giebt es welche, die sauer sind und der Schwefelweinsäure und Phosphorweinsäure entsprechen.

Mengt man concentrirte Schwefelsäure mit Holzgeist, so entwickelt sich viel Wärme, und es bildet sich eine grosse Menge von doppeltschwefelsaurem Methylen. Zuweilen erhält man auch, durch freiwilliges Verdunsten des Gemenges, diese Verbindung in krystallisirtem Zustande. Es ist aber schwierig, diese Krystalle nach Belieben hervorzubringen.

Dagegen lässt sich das doppeltschwefelsaure Methylen sehr leicht mit Hülfe des Doppelsalzes von schwefelsaurem Methylen und Baryt darstellen. Man löst dieses Salz in Wasser auf, setzt nach und nach soviel Schwefelsäure zu, um allen Baryt genau auszufällen, filtrirt und lässt die Flüssigkeit im luftleeren Raume verdunsten. Hat dieselbe Syrupsconsistenz er-

langt, so krystallisirt das doppeltschwefelsaure Methylen in weissen Nadeln heraus.

Dieser Körper ist leicht zersetzbar; im luftleeren Raume wird er schnell zerstört, und bildet schweflige Säure. Er ist sehr sauer, löst sich leicht in Wasser auf, weniger in Alkohol. Er bildet Doppelsalze mit allen mineralischen Basen; diese Salze sind alle auflöslich. Zersetzt man die alkalischen Salze durch die Wärme, so geben sie neutrales schwefelsaures Methylen in grosser Menge.

Das Doppelsalz von schwefelsaurem Baryt und Methylen, krystallisirt sehr leicht und regelmässig, das von Kalk ist zerfliesslich, das von Kali krystallisirt in perlmutterartigen Blättchen; die andern Salze sind nicht untersucht worden.

Schwefelmethylensaurer Baryt (Sulfométhylate de baryte).

Die Darstellung dieses Salzes geschiehet sehr leicht. Man setzt nach und nach 1 Th. Holzgeist zu 2 Th. concentrirter Schwefelsäure; es entwickelt sich sehr viel Wärme, und die Flüssigkeit enthält Schwefelmethylensäure *(Acide sulfométique)*. Man könnte sie ganz gut bis zum Kochen erhitzen; aber die durch das Gemenge hervorgebrachte Wärme reicht schon hin, um die neue Säure hervorzubringen. Man behandelt die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Baryt, filtrit, um den schwefelsauren Baryt wegzuschaffen, unterwirft die Flüssigkeit der Einwirkung von kohlensaurem Gase, und filtrirt wiederum; so erhält man den schwefelmethylensauren Baryt rein und neutral. Die Flüssigkeit wird zuerst im Wasserbade abgedampft. An den Rändern der Schale setzt sich etwas schwefelsaurer Baryt ab, gerade wie wenn schwefelsaurer Baryt abgedampft wird. Das Abdampfen durch Wärme wird aber nicht bis zu Ende fortgesetzt, dagegen, so wie die Flüssigkeit dermaassen der Concentration nahe ist, dass sie Krystalle geben kann, setzt man dieselbe in ein Gefäss mit gebranntem Kalk, um die Verdampfung in der Kälte zu beendigen. Bald krystallisirt der schwefelmethylensaure Baryt in schönen viereckigen, abgestumpften Blättchen heraus. Die Mutterlauge wird nochmals abgedampft, worauf sie, bis auf den letzten Tropfen, in schönen grossen Blättchen krystallisirt.

Der schwefelmethylensaure Baryt ist farblos, vollkommen

durchsichtig, von erfrischendem, kühlendem Geschmack. Der Luft ausgesetzt, efflorescirt er; im luftleeren Raume geschieht diess noch rascher, und das Salz wird ganz undurchsichtig; in der Wärme efflorescirt er später ohne zu schmelzen. Bei stärkerer Hitze entwickeln sich schweflige Säure, brennbare Gase, Wasser und neutrales schwefelsaures Methylen; als Rückstand bleibt durch Spuren von Kohle gefärbter schwefelsaurer Baryt. An der freien Luft erhitzt, entwickelt er Dampf, der sich entzündet, und als Rückstand bleibt vollkommen weisser schwefelsaurer Baryt.

Die Analyse stimmt genau mit der Berechnung nach einer, dem schwefelweinsauren Baryt analogen Formel. Der schwefelmethylensaure Baryt bestehet demnach aus:

$$H_2\ O,\ C_4\ H_4\ SO_3 + BaO + H_4\ O_2,$$

oder:

1 At.	schwefelsaurer Baryt .	1458,09	oder	58,8	100,00.
1 –	Schwefelsäure . . .	501,16		20,2	
4 –	Kohlenstoff	153,04		6,1	
6 –	Wasserstoff	37,50		1,5	
1 –	Sauerstoff	100,00		3,5	
4 –	Wasser	225,00		9,9	
		2474,79.			

Bringt man gewisse neutrale Methylensalze mit trockenem, oder selbst flüssigem Ammoniak zusammen, so bildet sich eine neue Classe von Körpern, analog mit denen, welche unter dem Namen Oxamethan und Urethan bekannt sind.

Nicht allein konnte das Oxamethylan und das Urethylan, welche dem Oxamethan und Urethan entsprechen, leicht dargestellt werden, sondern man fand auch eine neue analoge Verbindung, das Sulfamethylan, welches in der alkoholischen Reihe nicht vorkommt.

In allen diesen Körpern ersetzt das Ammoniak die Hälfte des Methylens, welches sich wieder in Holzgeist verwandelt hat, und der übrige Theil der angewandten Elemente verbindet sich mit dem Ammoniak, und bildet so den neuen Körper.

Das salpetersaure, benzoësaure, essigsaure Methylen zeigt keine Reaction mit Ammoniak.

Sulfamethylan.

Leitet man einen Strom trockenes Ammoniakgas in reines schwefelsaures Methylen, so erhitzt sich das Ganze stark, und

verwandelt sich bald in eine weiche, krystallinische Masse, welche wahrscheinlich aus einem Gemenge von nicht zersetztem schwefelsauren Salz, und einer Substanz bestehet, der man den Namen *Sulfamethylan* beigelegt hat.

Um diese darzustellen, behandelt man das schwefelsaure Methylen mit flüssigem Ammoniak. Man schüttelt beide mit einander; die Einwirkung geschiehet sehr lebhaft, und alles Sulfat verschwindet. Macht man die Operation mit 8 oder 10 Grammen Sulfat, so ist die Wärmeentwickelung stark und die Einwirkung so rasch, dass die Flüssigkeit aus dem Gefässe herausgeworfen wird, wie durch eine Art von Explosion. Die Flüssigkeit lässt sich ganz mit dem Wasser vermischen, das nach der Reaction zurückbleibt; wird sie im trockenen luftleeren Raume abgedampft, so giebt sie sehr schöne Krystalle von Sulfamethylan. Leider sind diese zerfliesslich, so dass sie schwer aufzubewahren sind. Man kann sie aber nach Belieben wiedererzeugen, und zwar von grossem Umfange, wenn man die Flüssigkeit einige Stunden lang im luftleeren Raume stehen lässt.

Das Sulfamethylan lässt sich genau durch 1 At. neutrales, wasserfeies, schwefelsaures Ammoniak + 1 At. neutrales, wasserfreies, schwefelsaures Methylen ausdrücken; oder, durch 1 At. wässeriges, schwefelsaures Methylen + 1 At. Sulfamid.

Oxamethylan.

Leitet man trocknes Ammoniakgas in kleesaures Methylen, so erhitzt sich das Ganze etwas; die Reaction schreitet aber nicht vorwärts, wenn das kleesaure Salz nicht im Schmelzen erhalten wird. Im letzteren Falle concentrirt es sich, wenn gleich die Temperatur immer constant erhalten wird, und gestehet endlich zu einer weissen krystallinischen Masse.

Durch kochenden Alkohol wieder aufgenommen, krystallisirt es beim Erkalten, oder durch Abdampfen in Würfeln mit perlmutterglänzenden Flächen heraus, welche an die von Chevreul aus der Fleischbrühe erhaltenen Substanzen erinnern.

Die Analyse giebt die Formel:

$$C_{12}\ H_{10},\ Az_2\ O_6.$$

Um die Zusammensetzung des Oxamethylans zu verstehen, muss man annehmen, dass sich, während der Einwirkung des

Ammoniakgases auf das kleesaure Methylen, Methylol bilde, gerade wie sich Alkohol erzeugt, wenn man das genannte Gas auf eigentlichen Oxaläther einwirken lässt.

Genehmigt man dieses, so hat man folgende Gleichung:

$$\underset{\text{2 Atome}}{C_8 O_6, H_8 C_8, H_4 O_2} + \underset{\text{1 Atom}}{Az_2 H_6} = \underset{\text{1 Atom}}{C_{12} H_{10} Az_2 O_6} + \underset{\text{1 Atom}}{C_4 H_8 O_2}$$

Kleesaures Methylen. Ammoniak. Oxamethylan. Methylol.

Was die rationelle Zusammensetzung das Oxamethylans betrifft, so genügt das, was schon über des Oxamethan bekannt ist.

Das Oxamethylan löst sich in kochendem Alkohol auf.

Urethylan.

Es wurde blos bestätigt, dass das Chlorkohlenoxyd-Methylen sich wie der Chlorkohlenoxyd-Aether verhalte, wenn derselbe mit Ammoniak zusammengebracht wird. Es findet eine grosse Wärmeentwickelung Statt, die Substanz verschwindet, es erzeugt sich viel Salmiak und ein in Nadeln krystallisirbares, zerfliessliches Product, das nichts anders als Urethylan ist.

Dumas und Péligot beschliessen ihre Abhandlung mit theoretischen Betrachtungen über das Ganze ihrer Arbeit, die wir aber hier, des Mangels an Raum wegen, übergehen.

II.

Ueber eine neue aus dem Saponin erhaltene Säure,

von

EDMOND FRÉMY. *)

(L'Instit. 3. ann. No. 87.)

Bussy hat vor einigen Jahren gezeigt, dass das Seifenkraut eine neue Substanz enthält, die er *Saponin* nennt, und die sich besonders dadurch auszeichnet, dass schon ein Tau-

*) Aus einem Berichte von Dumas und Thénard an die Pariser Akademie.

sendel davon hinreicht, um das Wasser beim Umrühren schäumen zu machen. Kurze Zeit nachher fand Braconnot diese sonderbare Substanz in der Rinde von *Gymnocladus canadensis*, und nach den Versuchen von Frémy scheint die Gegenwart derselben, oder wenigstens einer ähnlichen Substanz, in den Maronen (essbaren Kastanien) keinem Zweifel unterworfen zu sein. Es ist möglich, dass man diese Substanz noch in andern Pflanzen antreffen wird, und desshalb verdient sie, einer sorgfältigen Untersuchung unterworfen zu werden. Auch hat Frémy, nachdem er die, dieser Substanz von Bussy beigelegten Eigenschaften bestätigt fand, den Einfluss der Säuren, Alkalien, der electrischen Säule auf dieselbe, was Bussy fast ganz übergangen hat, studirt.

Im Laufe dieser Untersuchungen fand er eine Säure, die neu zu sein scheint, und der er den Namen *Äsculinsäure (acide esculique*, von *Aesculus hypocastanum)* beilegte. Diese Säure bildet sich jedesmal bei der Einwirkung starker Säuren auf das Saponin. Letzteres löst sich zuerst auf; bald nachher trübt sich die Auflösung und setzt einen weissen Niederschlag von Äsculinsäure ab. Jedoch findet man in dieser Hinsicht einen ansehnlichen Unterschied zwischen dem Saponin des Seifenkrautes und dem der Maronen. Ersteres giebt mit den Säuren, und unter Beihülfe von Wärme, Äsculinsäure; letzteres sowohl in der Wärme, als in der Kälte; ferner auch, wenn man es mit Kali zusammenbringt oder einem electrischen Strome aussetzt. Auch durch Behandlung des Saponins der Maronen mit diesem Alkali, durch Auflösung des äsculinsauren Kalis in Alkohol und durch Zersetzung desselben mit einer Säure, kann man sich leicht Äsculinsäure verschaffen. Aus diesen Resultaten schloss Frémy, dass die Äsculinsäure schon ganz gebildet im Saponin vorkomme; spätere Untersuchungen bewogen ihn aber, diese Ansicht zu verwerfen.

Frémy beschreibt dann in seiner Abhandlung die Haupteigenschaften der Äsculinsäure, ihre Zusammensetzung, Sättigungs-Capacität und einige ihrer Salze. Er spricht dann auch von einigen aus den Maronen erhaltenen Producten, unter andern von einer bittern, in Wasser löslichen Substanz, die in schönen Blättchen krystallisirt, und die er weiter zu untersuchen gedenkt.

Der Berichterstatter schliesst mit der Aufforderung an den Verfasser, seine Versuche fortzusetzen und vorzüglich folgende Fragen zu berücksichtigen: 1°. Warum zersetzt sich das Saponin aus den Maronen nicht auf dieselbe Art wie das des Seifenkrautes, bei der Einwirkung der Alkalien und der electrischen Säule? 2°. Welches sind die Producte, die man bei der Umwandlung desselben in Äsculinsäure, durch die Einwirkung eines dieser Agentien erhält? 3°. Sind diese beiden Substanzen wohl einander ganz gleich, oder sind sie nicht isomerisch? — Nur durch die Beantwortung dieser Fragen kann die Geschichte des Saponins und die der Äsculinsäure erläutert werden.

III.

Ueber das optische Verhalten der Stärke im Augenblicke ihrer Auflösung,

von

Biot.

(L'Instit. 3. ann. No. 88.)

In einer der letzten Sitzungen der Pariser Akademie kündigte Payen an, dass er ein Mittel zur Reinigung des Stärkemehls und Befreiung von seinen Hüllen entdeckt habe, so dass, wenn man dasselbe nach dieser Behandlung der Einwirkung der Diastase unterwirft, es mit Hinterlassung eines ganz unbedeutenden Rückstandes sich auflöst. Biot versuchte, ob dieses Verfahren dieselben Resultate zeige, wenn das Stärkemehl in Säuren aufgelöst wird, und er fand, dass diess eben so gut gelingt, ohne dass der Stärke eine merkliche Menge der Substanz entzogen werde, welche das Vermögen hat, den polarisirten Lichtstrahl abzulenken *(de matière à rotation active)*. Er gebrauchte diess Verfahren bei sehr genauen Versuchen, deren Hauptzweck war, zu erfahren, wie viel ein gegebenes Gewicht Stärkemehl, das sich in dem Zustande vollkommener Auflösung befindet, welcher der Umwandlung in Zucker vorausgeht, unter Einwirkung der verschiedenen Säuren, vergleichungsweise von der genannten Substanz entwickele, und ob

diese Substanz, je nach der angewandten Säure, Verschiedenheiten zeige. Diess ist der Gegenstand des gegenwärtigen Aufsatzes.

Zur Beantwortung dieser Frage und einer Menge anderer, die damit zusammenhängen, sagt Biot, mussten gewogene Auflösungen von Stärkemehl, die keinen merklichen unlöslichen Rückstand zeigten und ausserdem klar genug waren, um ihr Drehungsvermögen unmittelbar beobachten zu können, dargestellt werden. Diess gelingt nun am Besten mit dem Verfahren von Payen, vorausgesetzt, dass die verhältnissmässigen Mengen von Stärke, Wasser und Säure, so wie die Temperatur, gehörig nach den von Persoz und mir aufgestellten Grundsätzen so geregelt worden sind, dass entweder gar keine, oder wenigstens nur eine so geringe Zuckerbildung Statt findet, dass nur eine kleine Correction erforderlich ist.

Ich stellte also meinen Versuch mit frischer Stärke an, welche in meiner Gegenwart aus gesunden Kartoffeln (*tubercules*) bereitet, sorgfältig gewaschen, von den Hüllen befreit, dann 24 Stunden lang gelinde, bei 20° bis 25°, in einem Apparate getrocknet, und endlich eine gleiche Zeit lang in einem verschlossenen Schranke dem freien Zutritt der Luft ausgesetzt worden war. Für jeden Versuch tarirte ich auf einer genauen Wage einen kleinen weithalsigen Glaskolben und ein Thermometer, das auch ganz aus Glas bestand. Dann wurden auf einer andern Wage 10 Grammen zubereitetes Stärkemehl auf einem glatten Papiere abgewogen; dieses brachte ich in den Glaskolben, ohne dass die geringste Menge im Halse hängen blieb. Um noch genauer zu verfahren, wurde der Kolben mit dem eingebrachten Stärkemehl, so wie das glatte Papier, noch besonders abgewogen. Ich machte alsdann das saure Gemisch, dessen Volumen zwischen 120 bis 138 Cubikcentimeter variirte, und zwar mischte ich die Körper auf die Art, dass das Ganze noch bei einer Temperatur unter 100° flüssig werden konnte. Dieses Gemisch goss ich in den Kolben, ohne dessen Hals zu berühren, und bestimmte die dadurch bewirkte Gewichtsvermehrung desselben. Dann hielt ich ihn mit der Hand, unter stetem Bewegen, über einen glühenden Ofen, in einiger Entfernung vom Feuer, während die verschiedenen Erscheinungen vor sich gingen. Diess geschah in wenigen Minuten, indem die Masse sich allmählig verdickte, kleisterartig wurde, dann sich

wieder klärte und endlich zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit sich auflöste, worin nur wenig umherschwimmende Flöckchen zu bemerken waren. Zugleich bildete sich ein ganz geringer Absatz von sand- oder salzähnlichen Substanzen, die vielleicht von einigen Sulfaten herrührten, welche bei dem vorhergehenden Waschen nicht aufgelöst worden waren. Hierauf brachte ich das Thermometer in den Kolben, und um die Auflösung vollständig und dauerhaft zu machen, hielt ich das Gemische noch 8 oder 10 Minuten lang in einiger Entfernung vom Feuer, auf die Weise, dass die Temperatur immer zwischen 90° bis 95° C. stand. Bei dieser Temperatur kann sich gar kein oder nur ausserordentlich wenig Zucker mit den angewandten Mengen von Substanz bilden. Hiervon überzeugte ich mich, indem ich später eine kleine Portion eines jeden mit Hefen in Berührung brachte, nachdem ich die Säure darin gesättigt hatte. Da die Auflösung durch diese Bedingung dauerhaft gemacht worden war, liess ich den Kolben mit dem Gemische und dem darin stehenden Thermometer erkalten. Die unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregeln bereitete Auflösung blieb noch über diesen Zeitpunct hinaus klar und selbst länger als einen Tag. Als sie dann die gewöhnliche Temperatur erlangt hatte, entfernte ich sorgfältig mit einem Filterpapierchen die Tropfen von reinem Wasser, die sich durch die Verdampfung im Halse des Kolbens abgesetzt hatten, brachte dann letzteren wieder auf die Wage, wo die Tara noch lag, und bestimmte das Gewicht des Ganzen. Ich zog davon 10 Grammen ab und hatte demnach das Gewicht der sauren Auflösung nach dem Abdampfen.

Die Gewichtsverhältnisse des Gemisches waren nun bekannt; es blieb nur noch übrig, dessen Drehungsvermögen und Dichtigkeit zu bestimmen, wonach sich der Drehungsbogen leicht berechnen liess, welchen die aufgelöste Substanz aus 10 Grammen Stärke auf einen einfachen Lichtstrahl hervorbringen müsse, wenn dieselbe, statt in der sauern Lösung vertheilt zu sein, für sich in einer ein Millimeter dicken Schicht und bei einer hypothetischen der Einheit gleichgesetzten Dichtigkeit beobachtet worden wäre. Dieses mit allen andern Substanzen vergleichbare Element ist das, was ich jetzt *Moleculärvermögen (pouvoir moleculaire actuel)* heisse.

Auf diese Art verfuhr ich mit Schwefelsäure, Chlorwas-

serstoffsäure und Essigsäure; letztere aber, selbst in gehörig starker Menge angewendet, bewirkte nicht leicht die Auflösung, oder schien selbst dieselbe bei einer Temperatur unter 100° nicht hervorbringen zu können. Ich setzte ihr einige Tropfen reiner Chlorwasserstoffsäure zu, wodurch die Auflösung augenblicklich geschah, wenn die obigen Vorsichtsmaassregeln in Anwendung gebracht wurden. Diese Auflösung hat sich auch bis jetzt ganz klar erhalten.

Aus den uncorrigirten Resultaten, so wie sie durch diese drei Versuche erhalten worden sind, ergeben sich folgende Zahlen für das Drehungsvermögen (*pouvoir de rotation moléculaire*): 136, 131, 137. Die kleinste entspricht dem Gemische mit Chlorwasserstoffsäure, worin in der That die kleine Menge Zucker, die sich gebildet hatte, etwas beträchtlicher war, als in den beiden andern. Ich glaube also, dass, wenn man diesen Umstand berücksichtigt, man den Schluss ziehen kann, dass in diesen drei Versuchen das Drehungsvermögen der nicht in Zucker verwandelten Substanz gleich sei. Dieses, verbunden mit der Gleichheit der Constitution und des Gewichtes der ursprünglichen Substanzen, beweist, dass sie im aufgelösten Zustande noch auf gleiche Weise zusammengesetzt und zu gleichen Gewichtsmengen, unter dem Einflusse der sauren Gemische, sich befanden.

Es lag ganz nahe, diese Substanzen mit dem Dextrin zu vergleichen, das ein sehr starkes Drehungsvermögen nach rechts besitzt und aus klaren Lösungen von Stärkemehl, die sich nicht in Zucker verwandelt haben, erhalten wird, wenn man die Säure auf irgend eine Weise davon abscheidet. Nun besitzt das reinste Dextrin, das man erhält, durch Behandeln des Kartoffelstärkemehls mit der Diastase, oder der Stärke der Pastinakwurzel, blos durch Behandeln mit Wasser, ein Drehungsvermögen, das sich durch die Zahl 212 ausdrücken lässt, während die Zahlen für unsere drei Versuche im Mittel nur 135 betragen. Aber um diese Zahlen vergleichen zu können, mussten die angewandten Substanzen bei gleichem Feuchtigkeitszustande untersucht werden. Nun war aber das Dextrin in festen, ungefähr bei 50° getrockneten Platten zu dem Versuche genommen worden; die Stärke aber war nur gelinde, bei einer viel niedrigern Temperatur, getrocknet. Dieser Umstand war von keinem Ein-

fluss auf die Versuche, wobei es genügte, immer dieselbe Stärke in demselben hygrometrischen Zustande anzuwenden; aber sie hatte einen Einfluss auf die Vergleichung mit dem Dextrin, die beiden Substanzen mochten übrigens verschieden oder dieselben sein. Um diese Vergleichung zu bewerkstelligen, tarirte ich genau ein Glasschälchen, worin 20 Grammen desselben Stärkemehls, das zu den drei sauren Auflösungen gedient hatte, eingewogen wurden; das Ganze liess ich 12 Stunden lang in einem verschlossenen Trockenapparate, in welchem die Temperatur, durch erhitzte Luft beständig auf 50° erhalten wurde. Dann brachte ich das Glasschälchen wieder mit der Tara auf die Wage, und ich fand, dass es sehr viel an Gewicht verloren hatte, und zu meinem grossen Erstaunen betrug dieser Verlust genau 7,28 Grammen, so dass die 20 Grammen der zu den Versuchen angewandten Stärke in der Wirklichkeit nur 12,72 Gr. bei 50° getrockneter Stärke ausmachten. Dasselbe Gewicht zeigte sich noch, nachdem das Schälchen aufs Neue 12 Stunden lang getrocknet worden war. Die Zahl 135, welche das Drehungsvermögen der zu den sauern Auflösungen angewandten Stärke ausdrückt, würde sich demnach in dem Verhältniss von 12,72 zu 20 vermehrt haben, wenn man statt derselben bei 50° getrocknete Stärke angewandt hätte, wodurch sie bis zu 212 gestiegen wäre, d. h. genau bis zu demselben Werthe, welchen man für das reine, getrocknete Dextrin gefunden hat. Hierdurch gelangt man offenbar zu dem Schlusse, dass die Substanz der durch Einwirkung von Säuren vollkommen aufgelösten Stärke, sowohl dem Gewichte als der Constitution der Molecüle nach, dem reinen, ganz von Säure befreiten, oder ohne Mitwirkung von Säuren erhaltenen Dextrin vollkommen gleich ist.

Dieselbe Methode lässt sich mit Leichtigkeit auf die durch die Diastase aufgelöste Stärke anwenden, und im Allgemeinen lassen sich dadurch Schritt vor Schritt die verschiedenen Umwandlungen verfolgen, welche die Stärke bis zu ihrer vollständigen Umwandlung in Zucker erleidet. Diese genauen Bestimmungen sollen die früheren Untersuchungen vervollständigen, welche Persoz und ich über diese Erscheinungen bekannt gemacht haben, und können dazu dienen, die Unvollkommenheiten der ersten Untersuchung zu berichtigen.

Isomerie.

Ueber das Phosphorwasserstoffgas,

von

Th. Graham.

(Phil. Magaz. and Journ. of sc. Decbr. 1834.)

Wenige Substanzen sind so häufig der Gegenstand von Experimentaluntersuchungen gewesen, als die Verbindung des Phosphors mit dem Wasserstoffe, und keine hat den scharfsinnigsten und geschicktesten Chemikern so abweichende und widersprechende Resultate gegeben, als diese. Indessen ist die grosse Dunkelheit, in welche dieser Gegenstand bisher gehüllt war, wenigstens zum grossen Theile durch die neuen Untersuchungen von H. Rose in Berlin aufgehellt worden. Dieser Chemiker kehrte, nach anfangs misslungenen Versuchen, immer wieder zu diesem Gegenstande zurück, und so gelang es ihm endlich, die wahre Beschaffenheit und chemische Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases zu bestimmen. Er zeigte, dass es hinsichtlich seines chemischen Charakters und seiner Zusammensetzung dem Ammoniak entsprechend sei.

Man hatte bis dahin zwei Verbindungen von Phosphor und Wasserstoff angenommen und glaubte, dass dieselben eben so wohl in ihrer Zusammensetzung, als in ihren Eigenschaften verschieden wären, da die eine in atmosphärischer Luft sich von selbst entzündet, die andere aber nicht. Rose hat indessen dargethan, dass diese beiden Gase gleiche Zusammensetzung und gleiches specifisches Gewicht besitzen, und dass sie sich gegenseitig in einander umwandeln lassen, ohne dass dabei eine Substanz hinzutritt oder abgeschieden wird. Bei der Auseinandersetzung ihrer verschiedenen Eigenschaften, bei gleicher Zusammensetzung, deutete Rose auf die Isomerie, oder gleiche

Zusammensetzung bei ungleichen Eigenschaften hin, und in der That würde die Existenz von zwei gleichartig zusammengesetzten, aber doch mit verschiedenen Eigenschaften begabten Gasen eine feste Stütze dieser Lehre darbieten.

Die Wichtigkeit der theoretischen Resultate, welche sich erwarten liessen, veranlasste mich, die Untersuchung noch weiter, als es von Rose geschehen ist, fortzuführen. Da ich die Lehre von der Isomerie im Allgemeinen noch für problematisch halte, so bemühte ich mich vorzüglich, in dem einen oder andern der beiden Gase irgend eine hinzugetretene Substanz aufzufinden, welcher vielleicht die Eigenthümlichkeiten desselben zugeschrieben werden könnten.

Das selbstentzündliche Gas, dessen ich mich bediente, war durch Erhitzen von Phosphor, mit Kalk und Wasser, auf die bekannte Weise bereitet, das nicht selbstentzündliche aber durch Erhitzen von wasserhaltiger phosphoriger Säure, oder dadurch, dass ich selbstentzündliches Gas in niedrigen Recipienten 24 Stunden über Wasser stehen liess. Die Selbstentzündlichkeit prüfte ich dadurch, dass ich Blasen desselben aus dem Recipienten durch Wasser oder Quecksilber in die Luft entweichen liess. Sämmtliche Versuche wurden bei einer Lufttemperatur zwischen 60— 70° F. angestellt.

1. Bei der Darstellung des selbstentzündlichen Gases destillirt freier Phosphor über, von welchem wohl eine Spur, in Dampfgestalt, dem Gase einige Zeit lang beigemischt bleiben könnte. Diess hat zu der Annahme Veranlassung gegeben, dass der freie, und in so hohem Grade selbstentzündliche Phosphor die Ursache der Selbstentzündlichkeit des Gases sein möge. Dr. Dalton, welcher schon lange die zuletzt von Rose festgestellte Ansicht hegte, dass die beiden Gase gleiche Zusammensetzung besässen, schrieb die Selbstentzündlichkeit des einen Gases dieser Ursache zu. Der Umstand, dass das Gas seine Selbstentzündlichkeit so schnell verliert, wenn es über Wasser aufbewahrt wird, schien diese Ansicht zu begünstigen. Ich habe jedoch gefunden, dass, wenn eine kleine Menge nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas zu einer eingeschlossenen Luftportion gemischt wird, Phosphorstücke in diesem Gemenge nicht rauchen, oder dass der Phosphor keine Neigung hat, sich bei Gegenwart von Phosphorwasserstoffgas mit Sauer-

stoff zu verbinden. In einer durchsichtigen Mischung von einem Volumen Phosphorwasserstoffgas und 1000 Vol. oder irgend einer kleineren Menge Luft bleiben Phosphorstücke unverändert, aber das Phosphorwasserstoffgas selbst erleidet eine geringe Oxydation. In einem Gemenge von 1 Vol. Phosphorwasserstoffgas und 2000 Vol. Luft rauchte Phosphor eine Zeit lang sehr stark, die Wirkung hörte aber nach einiger Zeit auf, und zwar lange, ehe der Sauerstoff der Luft verzehrt war. Eine kleine Menge von Phosphorwasserstoffgas ist also hinreichend, den Phosphor vor der Oxydation zu schützen, in welcher Hinsicht das Gas den Kohlenwasserstoffverbindungen und ätherischen Oelen gleicht, welche sich eben so wirksam hinsichtlich ihres Vermögens, den Phosphor vor Oxydation zu schützen, zeigen. Alle diese Körper scheinen hierbei auf gleiche Weise zu wirken, nämlich dadurch, dass sie sich selbst vorzugsweise des Sauerstoffs bemächtigen. Da nun also der Phosphor selbst weniger oxydirbar ist, als das Phosphorwasserstoffgas, so lässt sich nicht glauben, dass er im Stande sei, Feuer zu fangen, und dadurch das Gas zu entzünden, oder dass er überhaupt die Ursache der Selbstentzündlichkeit bei niederer Temperatur sei.

Leitet man electrische Funken durch das unentzündliche Phosphorwasserstoffgas, so wird Phosphor abgesetzt, allein das Gas zeigt sich, selbst während es noch durch den darin suspendirten Phosphor getrübt ist, nicht selbstentzündlich.

Der Verlust der Selbstentzündlichkeit, wenn das Gas über Wasser aufbewahrt wird, hängt gewiss nicht mit dem Absatze von freiem Phosphor zusammen, der dabei Statt finden kann, sondern von der Entwickelung von Sauerstoffgas aus dem Wasser, der sich dann mit dem Gase mischt. Ich beobachtete, dass Wasser, welches gekocht worden war, um es von aller Luft zu befreien, und welches ich dann zu selbstentzündlichem Gase brachte, das sich über Quecksilber befand, das Gas im Laufe von acht Stunden nicht veränderte. Das Gas war hierbei überdiess mit dem Wasser geschüttelt worden. Das Gas behält im Allgemeinen seine Selbstentzündlichkeit über Quecksilber 48 Stunden, und bisweilen 3—4 Tage lang, verliert dieselbe aber in sehr kurzer Zeit, wenn eine kleine Menge Luft, besonders allmählig, zugelassen wird. Wenn man z. B. zu dem Gase $\frac{1}{20}$ seines Volumens Kork oder Stücke Gips aufsteigen

lässt, welche Luft in ihren Poren enthalten, so erscheint ein weisser Rauch in dem Gase und es verliert seine Selbstentzündlichkeit in wenigen Minuten. Eine gleiche Menge Gips, die vorher erhitzt worden war, bewirkte diesen Erfolg nicht. Das selbstentzündliche Gas setzt beim Stehen beständig eine feste Substanz von gelber Farbe ab, welche Phosphor enthält, jedoch in zu geringer Menge zur Analyse. Diese Substanz wird von den gewöhnlichen Auflösungsmitteln, als Alkohol, Aether, Alkalien und Salzsäure nicht angegriffen, wird aber durch Chlorwasser und Salpetersäure zerstört. Die Ausscheidung dieser Substanz erfolgt am schnellsten über Wasser, und zeigt die Verderbniss des Gases an.

2. Das selbstentzündliche Gas, aus Phosphor, Kalk und Wasser bereitet, ist stets mit freiem Wasserstoffgase gemengt, dessen Menge von 25 — 50 p. C. beträgt, während das nicht entzündliche Gas, aus phosphoriger Säure, rein ist. Rose schliesst, dass die Selbstentzündlichkeit der erstern Art nicht von diesem Wasserstoffgase abhängen könne, weil die zweite Art durch Zusatz von freiem Wasserstoffgase nicht selbstentzündlich gemacht wird. Ich erhielt jedoch bei Wiederholung des Versuches ein anderes Resultat. Eine Portion des Gases hatte seine Selbstentzündlichkeit durch 2 — 3stündiges Stehen über Wasser verloren. Zu meiner Verwunderung gab der Zusatz von Wasserstoffgas in jedem Verhältnisse von $\frac{1}{3}$ bis zu 3 Volumen demselben die Selbstentzündlichkeit wieder. Eben so wurde das Gas aus phosphoriger Säure in einigen Fällen blos durch Zusatz von reinem Wasserstoffgase selbstentzündlich. Ich bemerkte jedoch bald im weitern Verfolge dieser Untersuchungen, dass das Wasserstoffgas nicht immer dieses Vermögen besitze, und dass sein Einfluss dabei von einem zufälligen Umstande abhängen müsse. So hatte z. B. das Wasserstoffgas, welches gegen das Ende der Bereitung von Phosphorwasserstoffgas fast rein übergeht, diese Eigenschaft nicht, so wenig als Wasserstoffgas, welches durch die Zersetzung von Wasser mittelst Electricität, durch Zersetzung von Wasserdampf mittelst Eisen, durch Zersetzung von Wasser mittelst Kaliumamalgam, oder durch die Einwirkung von Salzsäure, Arsenik-säure und Phosphorsäure auf Zink erhalten worden war. Selbst bei der Bereitung von Wasserstoff aus Schwefelsäure und Zink

oder Eisen, welche zuerst das Wasserstoffgas mit der erwähnten Eigenschaft geliefert hatte, ergab es sich, dass blos das in in der ersten Periode des Processes entwickelte Gas wirksam ist, während dasjenige, welches sich später entbindet, nachdem die erste lebhafte Einwirkung vorüber ist, beinahe oder ganz wirkungslos ist. Mit einem Worte, es fand sich, dass die Wirksamkeit des Wasserstoffgases blos von einer geringen Beimengung von salpetrigsaurem Dampfe abhänge. Die käufliche Schwefelsäure enthält immer eine kleine Menge irgend einer der Stickstoffsäuren, wahrscheinlich untersalpetrige Säure (*hyponitrous ac.*), von welcher dieselbe selbst durch lange fortgesetztes Sieden und Concentriren nicht befreit werden kann. Mischt man schnell Schwefelsäure mit 2 — 3 Volumen Wasser, so giebt sich die Gegenwart der salpetrigen Säure durch ihren eigenthümlichen Geruch und die Entbindung brauner Dämpfe zu erkennen.

Dass das Wasserstoffgas diess in Rede stehende Vermögen nicht einer Spur von Stickstoffoxyd verdanke, welche durch ihre Verbindung mit Sauerstoff und die dadurch entwickelte Wärme das Phosphorwasserstoffgas entzünden könnte, wird dadurch bewiesen, dass das Wasserstoffgas durch Zusatz von Stickstoffoxyd das Vermögen nicht erlangt, das Phosphorwasserstoffgas selbstentzündlich zu machen, worauf wir später zurückkommen werden.

Beim Beginne meiner Untersuchungen stellte ich einige Versuche über die Wirkung anderer Gase, ausser dem Wasserstoffe, auf das Phosphorwasserstoffgas an. Kein einziges, mit Ausnahme des Schwefelwasserstoffgases, das durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Schwefeleisen erhalten worden war, also freies Wasserstoffgas enthielt, schien die Selbstentzündlichkeit des Gases zu begünstigen. Im Gegentheil verhinderte oder vernichtete die Gegenwart aller andern Gase, und selbst die des Wasserstoffgases und Schwefelwasserstoffgases, wenn sie in zu grossen Verhältnissen angewandt wurden, die Selbstentzündlichkeit des Gases. So verlor ein Volumen Phosphorwasserstoffgas seine Selbstentzündlichkeit, wenn es mit folgenden Mengen verschiedener Gase gemischt wurde:

mit 5 Vol. Wasserstoffgas,
- 2 - Kohlensäure,

mit 3 Vol. Stickstoff,
- 1 - ölbildendem Gas,
- ½ - Schwefelwasserstoffgas,
- 1/10 - Stickstoffoxyd,
- 1/20 - Chlorwasserstoffsäure,
- ⅓ - Ammoniakgas.

Es muss jedoch in Bezug auf diese Tabelle bemerkt werden, dass manches Phosphorwasserstoffgas weit entzündlicher ist, als anderes, und dass daher die Grenzen, innerhalb welcher die genannten Gase die Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffs vernichten können, ziemlich weit sind. Bisweilen ist schon eine weit kleinere Menge, als die angegebene, hinreichend, denn manchmal zerstört schon ½ Volumen Kohlensäure oder Stickstoff die Selbstentzündlichkeit. Natürlich muss dabei sorgfältig die Beimischung jeder Spur atmosphärischer Luft zu den Gasen vermieden werden. Wenn die salpetrige Säure in so geringer Menge im Wasserstoffgase enthalten ist, dass sie weder das Phosphorwasserstoffgas selbstentzündlich macht, noch durch den Geruch wahrgenommen werden kann, so kann doch ihre Gegenwart durch die Einwirkung des Wasserstoffgases auf eine Mischung von nicht entzünlichem Phosphorwasserstoffgas und Luft entdeckt werden, welche man ganz durchsichtig und frei von weissen Dämpfen erhalten kann. Der Zusatz des Wasserstoffgases zu dieser Mischung bewirkt nämlich sogleich die Erscheinung eines weissen, dicken Dampfes, in dem die Oxydation des Phosphors theilweise eingeleitet wird, wenn auch nur die geringste Menge von salpetriger Säure in dem Wasserstoffe enthalten ist. Obgleich die Oxydation auf Kosten der Luft und blos dann erfolgt, wenn Luft vorhanden ist, so scheint doch die salpetrige Säure schnell verzehrt zu werden, die Dämpfe hören nämlich bald auf, erscheinen aber bei jedem Zusatze von Wasserstoffgas wieder, bis mehrere Volumina zugesetzt worden sind, oder bis der Sauerstoff der Luft verzehrt ist.

Dass der Einfluss des Wasserstoffgases der salpetrigen Säure zugeschrieben werden muss, erhellt auch daraus, dass Phosphorwasserstoffgas, welches seine Selbstentzündlichkeit verloren hatte, wieder selbstentzündlich wurde, wenn es Blase für Blase in einen umgestürzten Recipienten gelassen wurde, der

mit einem frisch bereiteten und abgekühlten Gemische aus 1 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Wasser gefüllt war. Das Gas entzündete sich dann beim Austritt an die Luft auch ohne die Dazwischenkunft von Wasserstoffgas. Diese verdünnte Säure verliert den Geruch nach salpetriger Säure, wenn sie in einem flachen Gefässe einige Stunden der Luft ausgesetzt wurde, und hatte dann das Vermögen nicht mehr, das Phosphorwasserstoffgas selbstentzündlich zu machen. Phosphorwasserstoffgas, welches durch einen Gehalt von salpetriger Säure selbstentzündlich gemacht war, schien diese Eigenschaft so lange zu behalten, als das ursprünglich selbstentzündliche Gas. Wasserstoffgas, welches dadurch mit salpetriger Säure imprägnirt worden war, dass ich es durch verdünnte Schwefelsäure hatte streichen lassen, behielt in einem Falle das Vermögen, Phosphorwasserstoffgas selbstentzündlich zu machen, selbst nach vier und zwanzig stündigem Stehen über Wasser. Die angeführten Resultate und andere Betrachtungen machen es nicht unwahrscheinlich, dass die Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases eine zufällige Eigenschaft sei, und abhänge von der Gegenwart irgend einer kleinen Menge eines fremdartigen Körpers. Es bieten sich nun die Fragen dar: befindet sich ein eigenthümliches Princip *(peculiar principle)* in dem Gase, und welches ist dieses?

3. Es ergab sich sehr bald, dass ein eigenthümliches Princip dem Gase durch poröse absorbirende Körper, als Holzkohle und gebrannter Thon, entzogen werden kann, indem diese Substanzen im Stande sind, einem mehrere hundertmal grösseren Volumen des Gases seine Selbstentzündlichkeit zu benehmen. So wurde in einem Versuche ein Maass frisch ausgeglühter und unter Quecksilber abgekühlter Kohle zu 500 Maassen in hohem Grade selbstentzündlichen Gases gebracht. Im Verlaufe von 5 Minuten zeigte sich eine Volumenverminderung von 8 — 10 Maassen, ohne dass eine Oxydation des Gases Statt fand, da keine Luft mit der Kohle eingebracht worden war. Das Gas war noch selbstentzündlich, aber es verlor diese Eigenschaft im Verlaufe einer halben Stunde. Durch verschiedene Versuche ergab sich in der That, dass Holzkohle ungefähr sein zehnfaches Volumen Phosphorwasserstoffgas absorbiren kann, und dass Phosphorwasserstoffgas und das eigenthümliche

Princip anfänglich ohne Unterschied von der Kohle aufgenommen werden, dass aber nach und nach das eigenthümliche Princip gänzlich von der Kohle absorbirt wird, nachdem keine weitere Absorption von Phosphorwasserstoffgas Statt findet. Betrug das Phosphorwasserstoffgas nicht mehr als das 5 — 6fache vom Volumen der Kohle, so wurde das eigenthümliche Princip in fünf Minuten aufgenommen, so dass das Gas aufhörte, selbstentzündlich zu sein. Kohle, die in Wasser eingetaucht worden war, äusserte keine Wirkung auf das Gas. Beim Erhitzen der mit Gas gesättigten Kohle in einer mit Wasser gefüllten Retorte entband sich Phosphorwasserstoffgas, welches aber nicht selbstentzündlich war, und alle meine Versuche, das eigenthümliche Princip aus der Kohle abzuscheiden, schlugen fehl. Es war klar, dass dasselbe nur sehr wenig und offenbar weit weniger, als ein Procent von der Menge des Phosphorwasserstoffgases betragen konnte. Platinschwamm in das Gas gebracht, übte keine absorbirende Wirkung aus und keine Menge davon schien hinreichend, das eigenthümliche Princip auch nur der kleinsten Menge des Gases zu entziehen. Gips war ebenfalls ohne Wirkung auf das Gas, wenigstens wenn gleichzeitig der Zutritt der Luft verhindert wurde. Beide Substanzen besitzen aber auch bekanntlich nur ein sehr geringes absorbirendes Vermögen.

4. Wird Phosphorwasserstoffgas über Quecksilber in einen Recipienten gebracht, dessen innere Fläche mit einer Aetzkalilösung befeuchtet ist, so verliert es stets seine Selbstentzündlichkeit, obwohl dazu mehrere Stunden erforderlich sind.

5. Gewisse Säuren scheinen in sehr hohem Grade das Vermögen zu haben, dem Phosphorwasserstoffgase das Princip der Selbstentzündlichkeit zu entziehen. Leitet man Phosphorwasserstoffgas in einen über Quecksilber umgekehrten Recipienten, dessen Wände man mit concentrirter phosphoriger Säure genässt hat, so erscheint augenblicklich eine kleine Menge einer milchweissen Substanz in der Säure, da, wo sie mit dem Gase in Berührung steht, und in zwei bis drei Minuten hat das Gas seine Selbstentzündlichkeit verloren, ohne merkliche Verminderung seines Volumens. Diese weisse Substanz, obwohl den Augen sehr wahrnehmbar, ist jedoch nur in sehr kleiner Menge vorhanden. Sie ist nicht krystallinisch, und

vielleicht nicht einmal fest. Wurde concentrirte Phosphorsäure zu dem Gase gebracht, so zeigte sich eine ähnliche Erscheinung und das Gas verlor seine Selbstentzündlichkeit im Laufe einer halben Stunde. Eine starke Auflösung von Arseniksäure wirkt eben so kräftig, als phosphorige Säure, die Arseniksäure wirkt aber sehr bald auf das Phosphorwasserstoffgas selbst und es legt sich eine dunkel kupferfarbne Rinde an die Wände des Recipienten an, die wahrscheinlich Phosphorarsenik ist. Concentrirte Schwefelsäure absorbirt das Phosphorwasserstoffgas selbst, was die vorerwähnten Säuren nicht thun, aber selbst Schwefelsäure scheint das eigenthümliche Princip, vermöge vorwaltender Verwandtschaft, im ersten Augenblicke zu absorbiren. Verdünnte phosphorige Säure, Phosphorsäure und Arseniksäure haben gleiche Wirkung auf das Gas, nur geschieht die Einwirkung langsamer, als bei den concentrirten Säuren.

6. Folgende Flüssigkeiten lösen das Phosphorwasserstoffgas bei 65° F. in den beigesetzten Mengen auf:

Alkohol (spec. Gew. 0,850)	½ Vol.
Schwefeläther	2 –
Terpentinöl	3¼ –

Die ätherischen Oele und Kohlenwasserstoffverbindungen überhaupt scheinen das eigenthümliche Princip im selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgase auffallend schnell aufzunehmen, oder zu vernichten. Wird ein Gefäss nur ganz leicht mit Terpentinöl, Steinkohlentheeröl, oder mit der Flüssigkeit von der Destillation des Kautschucks befeuchtet, und dann als Recipient zur Aufnahme von selbstentzündlichem Gas, über Wasser oder Quecksilber angewandt, so verliert das Gas seine Selbstentzündlichkeit in wenig Minuten. Dabei erscheinen oft weisse Dämpfe in dem Gase, allein diese rühren, wie ich glaube, von der Entwickelung von gasförmigem Sauerstoffe aus den Flüssigkeiten her, denn sie erscheinen nur beim ersten Zusammenbringen des Gases mit der Flüssigkeit, nicht aber beim Hinzubringen neuer Mengen, obwohl die Flüssigkeit fähig ist, die Selbstentzündlichkeit noch sehr grosser Mengen des Gases zu vernichten, die man allmählig dazu treten lässt. Es ist nicht leicht, zu entscheiden, ob die Dämpfe der genannten Flüssigkeiten das eigenthümliche Princip der Selbstentzündlichkeit für immer zerstören, oder ob sie die Wirkung desselben blos durch ihre Ge-

genwart verhindern. Ich bin jedoch geneigt, zu glauben, dass sie dasselbe zerstören, denn die Wirkung erfolgt nicht so rasch, als die Verbreitung des Dampfes durch das Gas; die Imprägnation scheint vollständig geschehen zu sein, und doch erfolgt die Vernichtung der selbstentzündlichen Eigenschaft oft erst 2—3 Minuten später. Diess ist besonders auffallend bei Steinöl. Ich bediente mich bei den Versuchen damit der gereinigten Flüssigkeit, in welcher Kalium aufbewahrt worden war. Ein kleiner Zusatz von Aetherdampf zerstört die Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases ebenfalls, obwohl in diesem Falle die Veränderung ¼ bis ½ Stunde Zeit braucht. Die Wirkung von Alkoholdampf ist weit weniger lebhaft, da derselbe zwei bis drei Stunden bedarf. Reines ölbildendes Gas, ganz frei von atmosphärischer Luft, in dem Verhältnisse von 10—20% zugesetzt, zerstört die Selbstentzündlichkeit, erfordert aber dazu 20 bis 30 Stunden. Oelbildendes Gas übt noch ausserdem einen hindernden Einfluss von ganz andrer Art aus, worauf schon oben hingedeutet wurde, und welcher sich im Augenblicke äussert, wo man die Gase mischt, dieser wird jedoch nur erst bemerklich, wenn die Menge des ölbildenden Gases sehr beträchtlich ist. Wahrscheinlich besitzen Aetherdampf und die gasförmigen Kohlenwasserstoffverbindungen einen gleichen Einfluss. Eine überraschend geringe Menge eines wesentlichen Oeles, ist hinreichend, dem über Quecksilber befindlichen Gase seine Selbstentzündlichkeit zu rauben, wenn man sie eine oder zwei Stunden darauf wirken lässt. Daher ist es überaus schwer, das Gas in seinem selbstentzündlichen Zustande im Quecksilberapparate aufzubewahren, wenn ein Theil des Quecksilbers mit einem ätherischen Oele verunreinigt worden ist.

7. Die Wirkung des Kaliums auf das wirkende Princip ist gleichfalls sehr bemerkenswerth. Die kleinste Menge dieses Metalls oder seines Amalgams zerstört die Selbstentzündlichkeit des Gases in wenigen Minuten, ohne dabei eine messbare Verminderung des Volumens zu bewirken. Auf das Gas selbst ist nämlich das Kalium oder sein Amalgam bei der Lufttemperatur ganz ohne Wirkung, auf das demselben beigemischte Princip aber wirkt es rasch und sicher. Ein Gran Kalium in 50 Pfunden Quecksilber aufgelöst, machte diese ganze Menge so wirksam, dass es nicht möglich war, das Gas über demsel-

ben länger als einige Minuten im selbstentzündlichen Zustande zu erhalten. Bei diesem Versuche war die Dazwischenkunft von Steinöldämpfen sorgfältigst vermieden worden. Zink und Zinn sowohl für sich als in Verbindung mit Quecksilber äussern, wenigstens im Verlaufe von 5—6 Stunden, keine merkliche Wirkung auf das selbstentzündliche Gas. Quecksilberoxydul entzieht demselben das eigenthümliche Princip, wirkt aber später auch langsam auf das Gas selbst. Das Oxyd dagegen ist der Selbstentzündlichkeit durchaus nicht nachtheilig. Arsenige Säure in Pulvergestalt wirkt auf dieselbe Weise wie Quecksilberoxydul. Die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, wenn sie vorher zur Austreibung der Luft gekocht worden ist, äussert keine Wirkung auf das Gas. Die ausserordentliche Wirksamkeit des Kaliums, und vielleicht auch die der ätherischen Oele, schien darauf hinzudeuten, dass ein sauerstoffhaltiger Körper die Ursache der Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases sei. Aber es ist einleuchtend genug, dass die Menge dieses Princips im Verhältnisse zum Gase ausserordentlich klein und zu gering sein muss, als dass man hoffen könnte, dasselbe zu isoliren. Auch die Imprägnation mit salpetriger Säure, welche das Gas selbstentzündlich macht, zeigt, von wie kleinen Beimischungen die Selbstentzündlichkeit bisweilen abhängen kann. Es erschien sogar nicht unwahrscheinlich, dass das Gas seine Selbstentzündlichkeit im gewöhnlichen Falle, wenn nicht der salpetrigen Säure, doch wenigstens irgend einem mit diesem Körper verbundenen Principe verdanken könne (*to some other principle allied to that substance*). Diess führte zu einer sorgfältigen Untersuchung der Eigenschaften des durch salpetrige Säure selbstentzündlich gemachten Phosphorwasserstoffgases. Dieser Gegenstand bietet schon sehr viel Interesse dar, indem es sich hier zeigt, wie eine überaus kleine und fast unbestimmbare Menge einer fremden Substanz einem Stoffe die so merkwürdige Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit zu ertheilen vermag, abgesehen von dem Lichte, welches eine derartige Untersuchung auf die Beschaffenheit des gewöhnlichen Phosphorwasserstoffgases in dieser Beziehung werfen kann.

8. Phosphorwasserstoffgas, welches jede Spur von Selbstentzündlichkeit durch ein- bis zweitägiges Stehen über Wasser verloren hatte, oder das Gas aus wasserhaltiger phosphoriger

Säure, konnten auf verschiedene Weise mit salpetriger Säure imprägnirt und dadurch entzündlich gemacht werden. Ich überzeugte mich, dass das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Gas gleichmässig dadurch verändert wurde. Blos solch gänzlich unentzündliches Gas wurde bei den folgenden Versuchen angewandt.

(1) Die salpetrige Säure (nach Dulong) kann direct zu dem über Quecksilber befindlichen Gase gebracht werden, indem man eine Glaskugel oder die Höhlung eines Stückes Thermometerröhre mit der Flüssigkeit füllt und in das Gas aufsteigen lässt. Wird Salpetersäure auf diese Art mit dem Gase in Berührung gebracht, so erfolgt eine heftige Wirkung, aber mit salpetriger Säure ist die Entwickelung weisser Dämpfe nur sehr gering. Die salpetrige Säure wird zum Theil vom Quecksilber absorbirt, aber diese Absorption erfolgt langsam, wenn die Menge des Gases, mit welcher man die sauren Dämpfe mischt, beträchtlich ist. Ist die Quantität des zuerst in der angegebenen Weise mit salpetriger Säure imprägnirten Gases klein, oder die Imprägnation mit salpetriger Säure stark, so zeigt das Gas keine Neigung zu rauchen oder sich zu entzünden, wenn es an die Luft kommt, es ist also dadurch nicht entzündlich geworden. Verdünnt man aber das Gas mit einer grossen Menge von neuem Phosphorwasserstoffgase, so zeigt sich zwar keine Reaction, aber das Ganze wird im hohen Grade selbstentzündlich. Mit einem Worte, das Gas wird nicht selbstentzündlich, wenn die salpetrige Säure eine gewisse Menge übersteigt, die durchaus nicht beträchtlich ist.

(2.) Lässt man einen einzigen Tropfen salpetriger Säure (*nitrous ac.*) in ein kleines, trocknes Glasgefäss fallen, füllt dieses dann mit Quecksilber und stürzt es schnell über der Quecksilberwanne um, so sammelt sich im obern Theile einer Gasblase, die grösstentheils aus salpetrigsaurem Dampfe besteht. Etwa ein Cubikzoll Phosphorwasserstoffgas, oder reines Wasserstoffgas, mag dann diesem Gase beigemischt werden, so erhält man unsre imprägnirende Mischung. Enthält dieselbe $\frac{1}{20}$ ihres Volumens salpetrigsauren Dampf, so bewirkt der Zusatz derselben zu Phosphorwasserstoffgas, in welchem Verhältnisse derselbe erfolgen mag, nicht die geringste Entwickelung weisser Dämpfe und es scheint gar keine Reaction Statt zu finden, und

doch macht der Zusatz einer einzigen Blase dieser Mischung, die nicht mehr als $\frac{1}{10}$ Cubikzoll zu betragen braucht, zu 5—6 Cubikzoll Phosphorwasserstoffgas, das letztere in hohem Grade selbstentzündlich, so dass jede Blase davon sich an der Luft entzündet.

(3.) Ein Tropfen stärkster Salpetersäure kann bei Bereitung der imprägnirenden Mischung die salpetrige Säure ersetzen. Die Salpetersäure wirkt auf das Quecksilber, und es sammelt sich Stickstoffoxyd mit salpetriger Säure gemengt, welches dann, wie vorher angegeben, mit Wasserstoffgas gemischt wird.

Beide vorstehende Verfahrungsweisen liefern eine imprägnirende Mischung von sicherer Wirkung, stellt man den Versuch aber über Wasser an, so ist der Erfolg weniger sicher. Doch habe ich mehrmals Wasserstoffgas dadurch sehr wirksam gemacht, dass ich es durch eine frischbereitete Mischung von rauchender Salpetersäure mit Wasser leitete, oder dadurch, dass ich es, wie schon angeführt, durch frisch verdünnte Schwefelsäure gehen liess.

Was das geeignetste Verhältniss zwischen salpetrigsaurem Dampfe und Phosphorwasserstoffgas betrifft, so habe ich mich überzeugt, dass die kräftigste Wirkung zwischen 1 Theil salpetriger Säure zu Tausend, und 1 Th. zu zehn Tausend Phosphorwasserstoffgas Statt findet. Ein Theil salpetriger Säure mit hundert Theilen, oder weniger, Phosphorwasserstoffgas ist nicht selbstentzündlich, aber die Mischung wird selbstentzündlich, wenn man sie mit einer hinreichenden Menge Phosphorwasserstoffgas mengt.

Ich war begierig zu erfahren, in wie fern Stickstoffoxyd auf die Erscheinung einen Einfluss äussere, da die salpeterige Säure stets von diesem Gase begleitet ist.

9. *Wirkung des Stickstoffoxyds.* In der oben aufgestellten Tabelle ist das Stickstoffoxyd unter diejenigen Gase gestellt, welche die Selbstentzündlichkeit von gutem Phosphorwasserstoffgas und Phosphorcalcium verhindern, sobald es $\frac{1}{10}$ der Mischung ausmacht. In der That, wenn man das selbstentzündlichste Gas mit Stickstoffoxyd in den Verhältnissen von 2 Vol. zu $\frac{1}{10}$ mischt, so zeigt sich keine Spur mehr von Selbstentzündlichkeit. Das Stickstoffoxyd bildet rothe Dämpfe, wenn die Mischung an die Luft tritt, aber das Phosphorwasserstoffgas raucht

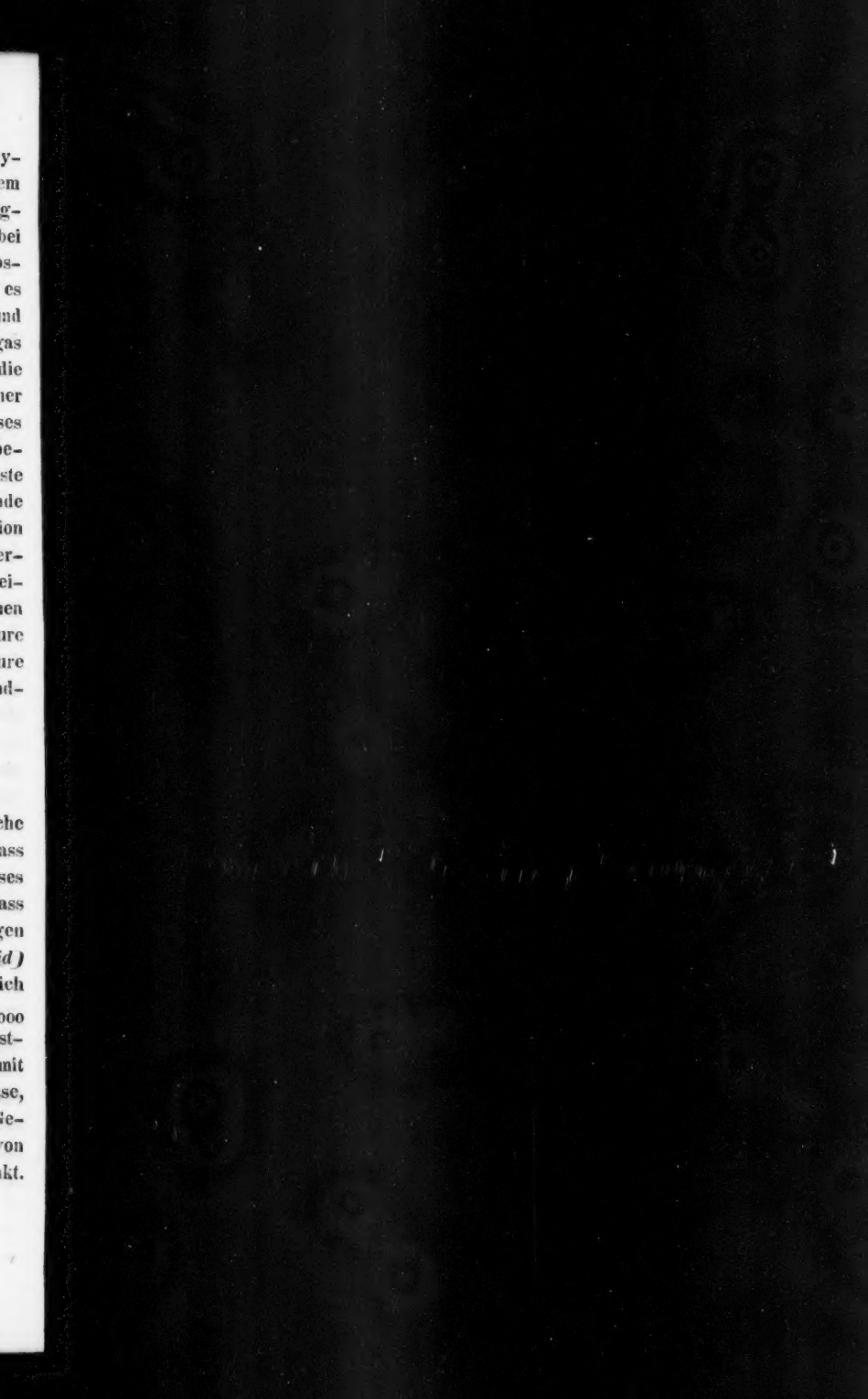
nicht einmal, so dass die Oxydation des Stickstoffoxydes keineswegs zündend auf das Phosphorwasserstoffgas wirkt, sondern eher umgekehrt. Eine Mischung von einem Volumen Stickstoffoxyd mit 20 Vol. von gutem selbstentzündlichen Gase ist noch selbstentzündlich. Die Blase entzündet sich jedoch nicht, sowie sie an die Luft tritt, sondern erst in einer kleinen Höhe und explodirt dann mit einem puffenden Geräusch (*with a puff*) wie lose Körner von Schiesspulver, nicht mit dem gewöhnlichen Knall (*snap*), indem die Oxydation des Stickstoffoxydes wirklich früher als die des Phosphorwasserstoffgases erfolgt. Stickstoffoxyd, in beträchtlich geringerer Menge als $\frac{1}{20}$ des Volumens, verzögert zwar merklich die Entzündung, verhindert sie aber nicht gänzlich. Wird das nicht entzündliche Phosphorwasserstoffgas mit kleiner Menge von Stickstoffoxyd, z. B. in den Verhältnissen von 1 : 100 : 500 : 1000 : 2000 Volumen Phosphorwasserstoffgas gemischt, so wird es nicht selbstentzündlich, vorausgesetzt, dass das angewandte Stickstoffoxyd vorher mit Aetzkalilauge gewaschen worden war. Dieser Versuch wurde mit den verschiedenen Arten von Stickstoffoxyd wiederholt. War es dagegen nicht vorher gewaschen worden, so besass es, vorzüglich wenn es durch stürmische Aufeinanderwirkung von Kupfer und Salpetersäure bereitet worden war und mit rothem Dampfe gemengt erschien, im frisch aufgefangenen Zustande sehr häufig das Vermögen, das Gas selbstentzündlich zu machen. Das angemessenste Verhältniss von solchem Stickstoffoxyde war dabei 1 Vol. zu 1000 — 2000 Vol. Phosphorwasserstoffgas. Eine grössere oder geringere Menge brachte die gewünschte Wirkung nicht hervor. Alle diese Versuche mit Stickstoffoxyd wurden über Wasser angestellt.

Es ist bekannt, dass eine Mengung von Phosphorwasserstoffgas mit Stickstoffoxyd durch eine Blase Sauerstoff zur Explosion gebracht wird, ein Versuch, den Dr. Thomson zuerst anstellte. Dr. Dalton fand aber, dass reines Stickstoffoxyd das Phosphorwasserstoffgas allmählig oxydirt, wenn man die beiden Gase zusammen stehen lässt, so dass Stickstoffoxydul und Stickstoff entstehen. Es ist also leicht möglich, dass das Stickstoffoxyd dadurch die athmosphärische Luft von der Einwirkung auf das Phosphorwasserstoffgas abhält, dass es selbst darauf wirkt. Man begreift auch, dass die oxydirende Wirkung des

Stadion $\dot{C}$ entspricht der salpetrigen Säure und unserm hypothetischen Phosphoroxyde. Dieses Phosphoroxyd würde dem Chloroxyde darin gleichen, dass Quecksilber und Alkalien langsamer darauf wirken als auf salpetrige Säure. Ich muss dabei bemerken, dass es mir nicht gelang, ein entzündliches Phosphorwasserstoffgas durch Chloroxyd zu erhalten und dass es also kein chlorigsaures Phosphorwasserstoffgas giebt. Der Grund ist, dass Chloroxyd unverträglich mit Phosphorwasserstoffgas ist und beide Körper sogleich aufeinander wirken. Ueber die Art und Weise, wie der salpetrigsaure Dampf in so kleiner Menge die Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases zu bewirken im Stande sein möge, habe ich mir keine bestimmte Rechenschaft geben können. Die wahrscheinlichste Vermuthung ist, dass die salpetrige Säure oder die entstehende untersalpetrige Säure sich mit einem Producte der Oxydation des Phosphorwasserstoffgases verbinde und hierdurch die Veränderung begünstige oder hervorbringe. Die Oxydation des reinen Wasserstoffgases selbst, unter dem Einflusse einer reinen Platinplatte, wird durch die Imprägnation mit salpetriger Säure nicht merklich begünstigt. Die schweflige sowie die Salzsäure und die Dämpfe der Essigsäure schienen nichts zur Entzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases beizutragen.

Schlussfolgerungen.

Es scheint demnach: als ob es nicht zwei isomerische Modificationen von Phosphorwasserstoffgas gäbe, sondern dass vielmehr die Eigenthümlichkeiten des selbstentzündlichen Gases von einer dritten dabei befindlichen Substanz abhängen. Dass hierzu ein Oxyd des Stickstoffs, und zwar nach dem jetzigen Stande unsrer Kenntnisse die salpetrige Säure, *(nitrous acid)* das Vermögen besitze, das Phosphorwasserstoffgas selbstentzündlich zu machen, wenn dasselbe in dem Verhältnisse von $^1/_{10,000}$ des Gases darin enthalten ist; dass das auf diese Weise selbstentzündlich gemachte Gas durchgängig Aehnlichkeit besitze mit dem auf bekannte Weise erhaltenen selbstentzündlichen Gase, welches letztere seine Selbstentzündlichkeit vielleicht der Gegenwart einer sehr geringen Spur einer flüchtigen Verbindung von Phosphor und Sauerstoff, analog der salpetrigen Säure, verdankt.



Zur Löthrohrprobirkunst.

I.

Plattner's „Probirkunst mit dem Löthrohre".

Herr Gewerkenprobirer Plattner zu Freiberg, der Meister in der Kunst, das Löthrohr zu quantitativen Metallproben anzuwenden, hat die Resultate seiner Erfahrungen im Gebiete dieser Kunst, das ihm selbst eine so bedeutende Erweiterung verdankt, in einem ausführlichen Werke niedergelegt, das den Titel führt:

Die Probirkunst mit dem Löthrohre, oder Anleitung, Mineralien, Erze, Hüttenproducte und verschiedene Metallverbindungen vor dem Löthrohre, mit theilweiser Anwendung des nassen Weges, qualitativ fast auf alle Bestandtheile und quantitativ auf Silber, Gold, Kupfer, Blei und Zinn in kurzer Zeit zu untersuchen. Von Carl Friedr. Plattner u. s. w.

und binnen Kurzem im Verlage von J. A. Barth in Leipzig erscheinen wird. Wir halten es für Schuldigkeit, die Leser unseres Journals auf diese wichtige Erscheinung, das Werk sorgfältigen, glücklichen Fleisses und reicher Erfahrung, dessen Benutzung vor dem Drucke uns der Herr Verf. gestattete, im Voraus aufmerksam zu machen, und theilen hier nicht nur eine Angabe seines Inhalts, sondern, als Probe der Bearbeitung, einige Auszüge aus der dritten Abtheilung des Werkes, quantitative Metallproben betreffend, mit. Das classische Werk von Berzelius war bisher beinahe der einzige Führer in diesem Felde, und die spätern Schriftsteller über das Löthrohr begnügten sich mit Wiederholung des dort Gesagten. Auch Herr Plattner hat natürlich den Verdiensten des ruhmgekrönten Schöpfers der Kunst, das Löthrohr anzuwenden, den gebühren-

den Zoll gebracht, aber nicht durch sclavisches Halten an seinen Angaben, sondern durch Vorschreiten auf der von ihm eingeschlagenen Bahn suchte er den Meister zu ehren, und so entstand vorliegendes Werk, das gleiches Interesse und gleiche Belehrung dem theoretischen Chemiker und dem Mineralogen, wie dem Metallurgen darbietet.

Inhalt.

Erste Abtheilung. Das Löthrohr, das Brennmaterial, das Blasen und die Flamme. Die Unterlage (Kohle, Platindrath, Sodapapier, Gemenge aus Kohle und Thon). Instrumente, welche zu Löthrohrproben gebraucht werden (Wage, Gewichte, Löthrohrprobenmaassstab, Lampe, Zange u. s. w.). Reagentien (weit zahlreicher als bei Berzelius).

Zweite Abtheilung. Qualitative Löthrohrproben. Allgemeine Regeln u. s. w. Tabellen über das Verhalten der Alkalien, Erden und Metalloxyde für sich und zu Reagentien im Löthrohrfeuer. Zusammenstellung der verschiedenen Beschläge, welche einige Metalle auf Kohle absetzen, wenn sie im Löthrohrfeuer erhitzt werden. Qualitative Proben der Mineralien, Erze und Hüttenproducte auf metallische und nicht metallische Körper vor dem Löthrohre. Beispiele über den Gang bei Untersuchung verschiedener Verbindungen auf ihre einzelnen Bestandtheile mit Hülfe des Löthrohrs.

Dritte Abtheilung. Quantitative Metallproben vor dem Löthrohre. Das Vorrichten der auf Metallgehalte zu untersuchenden Substanz. Beschreibung der einzelnen quantitativen Metallproben vor dem Löthrohre: 1) die Silberprobe, 2) die Goldprobe, 3) die Kupferprobe, 4) die Bleiprobe, 5) die Zinnprobe. Anhang. Beschreibung eines zweckmässigen Blasapparats für quantitative Löthrohrproben.

II.

Die Silberprobe vor dem Löthrohre.

Die Silberprobe vor dem Löthrohre, welche Harkort zuerst dem berg- und hüttenmännischen Publicum übergeben

hat, ist eine der wichtigsten quantitativen Proben, welche man mit Hülfe dieses Instrumentes fertigen kann. Man ist nicht nur im Stande, den in jedem Erze, Minerale, Hütten- und Kunstproducte befindlichen Silbergehalt in kurzer Zeit aufzufinden, sondern ihn auch hinreichend genau quantitativ zu bestimmen. Da man aber bei einer richtigen Ausmittelung des Silbergehaltes berücksichtigen muss, mit was für Stoffen man es ausser dem Silber zu thun hat, so müssen auch die mineralischen und metallischen Körper, nebst den Hütten- und Kunstproducten, hinsichtlich des Probirens auf ihren Silbergehalt in mehrere Klassen eingetheilt werden, nämlich:

A. *in Erze, Mineralien und Hüttenproducte*, und zwar in solche:

a) welche flüchtige Bestandtheile enthalten,
b) welche ausser Chlor keine flüchtigen Bestandtheile enthalten,
c) welche aus Metalloxyden bestehen, die sich auf Kohle sehr leicht reduciren lassen, und
d) welche nicht durch Schmelzen mit Borax und Probirblei zerlegbar sind;

B. *in Metall-Verbindungen;* diess sind solche:

a) in denen Silber der Hauptbestandtheil ist,
b) in denen Gold als Hauptbestandtheil erkannt wird,
c) wo Kupfer oder Nickel den vorwaltenden, und Silber nur einen geringen Bestandtheil ausmacht,
d) in denen Blei oder Wismuth der Hauptbestandtheil ist,
e) wo Antimon oder Zink der Hauptbestandtheil ist,
f) wo Zinn den Hauptbestandtheil ausmacht,
g) in denen Quecksilber der vorwaltende Bestandtheil ist, und
h) wo Eisen oder Stahl der Hauptbestandtheil ist.

A. *Erze, Mineralien und Hüttenproducte, und zwar*

a) solche, welche flüchtige Bestandtheile enthalten, auf Silber zu probiren.

Hierher gehören von den im Grossen aufbereiteten Erzen diejenigen, welche viel Schwefelkies, Kupferkies, Arsenikkies, Spiessglanz und Blende enthalten; von den Mineralien, ausser den schon genannten: Glaserz, Antimonsilber, Eugenglanz, Melanglanz, lichtes und dunkles Rothgiltigerz, Tellursilber, Arse-

niksilber, Silberkupferglanz, Myargyrit, Fahlglanz, Wismuthbleierz, Kupferglanz, Bournonit, Zinnkies, Bleiglanz u. s. w.; und von den Hüttenproducten: Rohstein, Bleistein, Kupferstein, Kupferleg, Ofenbruch, Flugstaub, Bleispeise, Kobaltspeise u. s. w.

Ist auf die früher beschriebene Weise die auf Silber zu probirende Substanz vorgerichtet, so erfolgt das

Abwiegen und Beschicken der Probe.

Erze, welche aus einem Gemenge von reichen Silbererzen und erdigen Theilen bestehen und leicht differente Gehalte geben, wiegt man doppelt, und nach Befinden auch dreifach auf 1 Centner ein; hingegen arme Silbererze und krystallisirte Mineralien, so wie auch Hüttenproducte, die sämmtlich sehr wenig oder gar nicht im Gehalte differiren, wiegt man nur einfach ein. Ist man jedoch im Probiren noch nicht eingeübt, so muss man auch solche Proben doppelt einwiegen, die in der Regel nicht differiren.

Nachdem man 1 Centner Probemehl abgewogen hat, schüttet man dasselbe in die Mengkapsel, reiniget über dieser das Aufsatzschälchen der Wage mit dem Pinsel, und beschickt es mit Boraxglas und Probirblei. Wie viel man Boraxglas zu einer Probe nöthig hat, richtet nach sich der Schmelzbarkeit und nach der Menge der zu verglasenden Bestandtheile. Ein gehäuftes Löffelchen voll, welches ungefähr 1 Centner Boraxglas fasst, ist zu einer strengflüssigen Probe hinreichend; zeigt sich die Probe während des Einschmelzens demohnerachtet streng, so setzt man von diesem Flussmittel noch eine kleine Portion nach. Bei sehr leichtflüssigen Erzen, oder überhaupt bei solchen, die mit keinen Erden vermengt sind, sondern nur aus Schwefelmetallen bestehen, welche sich leicht mit dem Bleie vereinigen lassen und schwerer oxydirbar sind, als das Blei, braucht man weniger Boraxglas; man reicht vollkommen aus, wenn man das Löffelchen nur gestrichen voll ($\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Centner) nimmt. Hat man aber viel erdige Bestandtheile oder viel Eisen, Kobalt oder Zinn in der Probe, so muss man das Löffelchen gehäuft voll nehmen.

Was die Menge des anzuwendenden Probirbleies anbelangt, so ist zu berücksichtigen, was ausser dem Silber noch für andere Metalle in der zu probirenden Substanz enthalten sind, die man mit dem Bleie zu verbinden beabsichtiget. Ist

es ein Erz, Mineral oder Hüttenproduct, welches nicht über 7 Procent Kupfer oder 10 Procent Nickel enthält, so wendet man zu 1 Centner Probemehl 5 Centner Probirblei an, die man nach dem Maasse abmisst; enthält eine zu probirende Substanz aber über 7 Procent Kupfer oder über 10 Procent Nickel, so muss der Bleizusatz nach der Menge dieser Metalle vermehrt werden.

Da man jedoch nicht allemal im Voraus wissen kann, wie viel ein Erz oder Product von diesen Metallen an Procenten enthält, so wendet man lieber einige Centner Blei zu viel als zu wenig an, weil bei zu wenig Blei die Trennung des Kupfers vom Silber nicht vollständig geschehen kann und das Antreiben eines zu sehr nickelhaltigen Werkbleies fast nicht möglich ist.

So sind z. B. nachstehende Mineralien und Hüttenproducte, die theils Kupfer, theils Nickel enthalten, mit beistehenden Mengen Probirblei zu beschicken, als:

1 Ctr.	Kupferglas	zu 84 Pct. Kupfergehalt			mit 15	Ctr.	Probirblei,	
1 -	Buntkupfererz	- 63 -	-		- 12	-	-	
1 -	Tennantit	- 45 -	-					
1 -	Kupferblende	- 42 -	-					
1 -	Fahlerz	- 40 -	-					
1 -	Wismuthkupfererz	- 35 -	-		- 10	-	-	
1 -	Kupferkies	- 34 -	-					
1 -	Silberkupferglanz	- 30 -	-					
1 -	Zinnkies	- 28 -	-					
1 -	Bournonit	- 12 -	-		- 7	-	-	
1 -	Kupferstein, welcher beim Verschmelzen des gerösteten kupferhaltigen Bleisteins fällt, und oft 45 Procent Kupfer enthält,				- 10	-	-	
1 -	Kupferleg zu 50 Procent Kupfergehalt				- 10	-	-	
1 -	Bleispeise zu 50 Pct. Nickel-, Kobalt- und Kupfergehalt				- 10	-	-	
1 -	Kobaltspeise zu 55 Pct. Nickel- und Kobaltgehalt				- 10	-	-	

Ist dem Probemehle in der Mengkapsel das nöthige Quantum an Boraxglas und Probirblei beigeschüttet, so wird alles mit Hülfe des Löffelstiels, der als Spatel dient, unter einander gemengt. Nach der Mengung, die allezeit vollkommen geschehen muss, fertiget man sich eine Sodapapiertute, fasst diese ganz leise zwischen den Daumen und Zeigefinger der einen Hand, und mit denselben Fingern der andern Hand die Meng-

kapsel. Die Schnautze der Mengkapsel steckt man nun etwas über die Hälfte in die nach einer Seite geneigte Papiertute und drückt letztere an die Kanten der Schnautze so fest an, dass die Kapsel, wenn man sie mit der andern Hand verlässt, nicht tiefer in die Tute hineinfahren, oder gar zurückfallen kann. Durch leises Klopfen mit der Pincette an die äussere Seite der Mengkapsel veranlasst man die Beschickung, allmählig in die Papiertute zu fallen, und streicht, sobald die Mengkapsel leer erscheint, mit dem Pinsel den vielleicht hängen gebliebenen Staub von der Beschickung nach. Ist die Schnautze zu tief in die Papiertute gesteckt worden, so ist sie nach dem Ausschütten der Beschickung mit derselben noch in Berührung; in diesem Falle muss man sie etwas herausheben, von Neuem festhalten und mit dem Pinsel vollkommen in der Tute reinigen.

Die Mengkapsel legt man hierauf bei Seite, drückt zwei gegenüberstehende Seiten des leeren Theils der Tute zwischen zwei Fingern an einander, wickelt den zusammengedrückten Theil von oben herein zusammen und biegt die beiden Enden desselben etwas aufrecht, so dass die Länge dieses Theiles nicht mehr beträgt, als der Durchmesser des gefüllten Theils der Tute.

Beim Verschliessen einer gefüllten Sodapapiertute muss man jederzeit vorsichtig sein, damit sich der Boden nicht öffnet, weil man da sehr leicht einen Verlust an der Beschickung haben kann; diess kann jedoch nie Statt finden, sobald man die Tute während des Verschliessens auf die lange Seite des einen Mittelfingers stellt.

Die eingepackte Beschickung legt man, so lange sie der weitern Bearbeitung nicht ausgesetzt wird, in ein kleines Porzellanschälchen und wiegt sich, wenn man eine Substanz mehrfach, oder zugleich auch noch andere Erze u. s. w. auf Silber probiren will, die übrigen Proben ab. Nach dem jedesmaligen Abwiegen einer Probe muss aber sogleich die Beschickung mit Boraxglas und Probirblei erfolgen, und wenn man verschiedene Substanzen probirt, müssen die gefüllten Sodapapierkapseln numerirt werden, damit keine Verwechselung entsteht.

Ist man mit dem Einwiegen und der Beschickung fertig, so folgt:

Die Schmelzung oder das Ansieden der Probe.

Das Einschmelzen oder Ansieden einer Silberprobe geschieht unmittelbar auf Kohle vor der Löthrohrflamme. Man bohrt sich dazu in eine gute Kohle, und zwar auf den Querschnitt nahe einer Ecke, mit dem früher beschriebenen Kohlenbohrer eine der eingepackten Silberprobenbeschickung angemessene tiefe cylindrische Grube. In diese Grube setzt man die Probe so, dass das zuletzt verschlossene Ende der Papiertute sich oben befindet, und drückt sie mit einem Finger fest ein.

Hierauf leitet man auf die Probe eine reine, aber anfangs nicht zu starke, Reductionsflamme, und zwar so, dass der obere Theil der Papiertute beinahe von derselben bedeckt wird. Das Sodapapier wird zwar in einigen Augenblicken verkohlt, diese Kohle aber eher nicht zerstört, als bis sich schon das Boraxglas an die einzelnen Erztheilchen von oben herein angeschmolzen hat, und ein Verblasen dieser Theile nicht mehr möglich ist. Hat man die Kohle des obern Theils der Papiertute zerstört, wobei auch schon die kleinere Hälfte der Beschickung sich als flüssige Schlacke mit schmelzenden Bleikügelchen gemengt, zeigt, so bedeckt man die ganze Probe mit einer starken aber reinen Reductionsflamme.

Während der Zeit, als man diese Flamme anwendet, verflüchtigen sich zwar einige Theile des Schwefels, Arseniks, Antimons, Zinks u. s. w., aber der grösste Theil derselben, so wie auch die noch mit Schwefel und Arsenik verbundenen Metalle vereinigen sich mit dem Bleie und schmelzen mit solchem zu einer Kugel; die erdigen Bestandtheile hingegen und ein geringer Theil der oxydirbaren nicht flüchtigen Metalle, schmelzen im oxydirten Zustande mit dem Borax zu Schlacke. Bei strengflüssigen Erzen scheint es zuweilen, als ob die Schlacke vollkommen frei von Bleikörnern sei; aber man darf sich damit nicht begnügen, denn es stecken oft unten sogar noch ungeschmolzene Theile der Beschickung, die man nur mit der Löthrohrflamme behandeln kann, wenn man die Kohle während des Blasens etwas dreht, und nach einer andern Seite so lange neigt, bis sich die Probe durch weiteres Fortfliessen in der Grube gewendet hat.

Beim Wenden, welches auch bei der leichtflüssigsten Probe geschehen muss, hebt sich der Boden der Sodapapiertute mit

heraus und kommt im verkohlten Zustande oben auf oder zur Seite zu liegen. Da nun dieser Theil der Papiertute in einer reinen Reductionsflamme nicht so leicht zerstört wird, so muss man die Probe so gegen die Flamme halten, dass nur die Schlacke an demjenigen Theil von ihr bedeckt wird, auf welchem sich kein Papier befindet. In dem Augenblicke, als man diess thut, tritt atmosphärische Luft hinzu und das Papier wird zerstört. Nach völliger Zerstörung des Papiers bedeckt man sogleich die ganze Schlacke, damit, im Fall sich ja etwas Blei oxydirt und mit selbiger verbunden haben sollte, dasselbe wieder reducirt und mit dem Hauptbleikorne vereinigt wird.

Zeigt sich darauf die mit der Reductionsflamme stets bedeckt gewesene Schlacke, nachdem man ihre Lage einige Male neben der flüssigen Bleikugel verändert hat, ebenfalls in Kugelform, vollkommen dünnflüssig und ganz frei von Bleikügelchen, so kann man auch überzeugt sein, dass sie kein Silber mehr enthält.

Während man die Schlacke mit der Reductionsflamme behandelt, hat man nicht nöthig, auch zugleich die Bleikugel mit zu bedecken, sondern sie nur so viel mit der Flamme zu treffen, dass sie vollkommen flüssig und zur Aufnahme der aus der Schlacke geschmolzenen Metalltheilchen fähig bleibt.

Sollte sich ja bei einer weniger guten Reductionsflamme die Schlacke auf der Kohle ausbreiten, und sollten in dieser Schlacke Bleikörner zu sehen sein, so muss man das Hauptbleikorn mit der Reductionsflamme bedecken und selbiges durch Drehen und Wenden der Kohle an diejenige Seite der Schlacke führen, welche die fein zertheilten, vielleicht silberhaltigen Bleitheile enthält, damit es dieselben aufnimmt.

Hat man die Probe so weit, dass die Schlacke vollkommen dünnflüssig und ganz frei von Bleikörnern ist, so ändert man die Reductionsflamme in eine Oxydationsflamme um, und lässt diese bei etwas weiterer Entfernung der Probe nur auf das unreine Bleikorn wirken. Hierbei verflüchtigen sich die oben angeführten flüchtigen Metalle nebst dem Schwefel aus dem Bleie, und einige der leicht oxydirbaren Metalle, als: Eisen, Zinn, Kobalt, so wie auch ein kleinerer Theil des Nickels und Kupfers, oxydiren sich und vereinigen sich theils als Oxyde, theils als Oxydüle mit der Schlacke; nur allein das Silber, nebst

dem grössten Theile des Kupfers und Nickels, bleibt beim Bleie zurück.

Wenn die flüchtigen Theile ziemlich entfernt sind, oxydirt sich auch ein Theil des Bleies und mit diesem zugleich eine Spur des Silbers, die jedoch selbst bei reichen Proben sehr gering ist. Beide Oxyde werden zwar von der Schlacke aufgenommen; da dieselbe aber stets mit der Kohle in Berührung ist, so wird durch diese an den Berührungspuncten ein Theil des aufgelösten (äusserst wenig silberhaltigen) Bleioxydes, unter Brausen wieder reducirt. Die reducirten Bleikörner zeigen sich zuerst am Rande der an Volumen zunehmenden Schlacke und werden durch die Bewegung derselben dem silberhaltigen Bleikorne grösstentheils wieder zugeführt, und mit selbigem vereiniget.

Sind die flüchtigen Stoffe entfernt, so fängt das Bleikorn an, sich stärker zu oxydiren und zu bewegen und das Brausen in der Schlacke wird lebhafter. Bei Wahrnehmung dieser Erscheinung neigt man die Kohle ein wenig nach einer Seite, damit das Bleikorn, wenn es vielleicht ganz mit Schlacke umgeben ist, sich zur Seite begiebt, unterbricht das Blasen und lässt die Probe auf der nach einer Seite geneigten Kohle erkalten.

Zeigt sich nach dem Erkalten das silberhaltige Blei, welches nun *Werkblei* heisst, von weisser Farbe, so ist das Ansieden als beendigt anzusehen; hat es aber noch eine schwarze Farbe, so enthält es gewöhnlich etwas Schwefel, der durch eine nochmalige Oxydation auf die beschriebene Weise wegzuschaffen ist. Die vollkommene Entfernung der flüchtigen Körper ist in zweierlei Hinsicht nöthig; einmal, weil das unreine Werkblei spröde ist und daher beim Abschlagen der Schlacke leicht ein Theil davon verloren gehen kann, und dann, weil ein solches unreines Blei oft schwer zum Treiben kommt, und, wenn es vorzüglich noch Schwefel enthält, auch auf der Capelle in zu starke Bewegung geräth, wodurch kleine Theile verspritzt werden.

Ist man beim Ansieden, vom Anfange an, der gegebenen Vorschrift gemäss verfahren, so hat man nicht zu befürchten, dass die vielleicht in der Schlacke hier und da vertheilten kleinen Bleikörner noch merklich silberhaltig sind, denn ihr Dasein

kommt ja nur von einer theilweisen Oxydation des Werkbleikornes und einer Reduction des entstandenen Oxyds aus der silberfreien Schlacke durch die Kohle her. — Derjenige geringe Theil des Silbers, welcher sich gleichzeitig mit dem Bleie oxydirt, ist zwar als Verlust zu betrachten; er beträgt aber auf die oxydirte Menge Blei ebenfalls nicht mehr, als derjenige, den man auch beim Abtreiben im Anfange auf dieselbe Menge Blei erleidet. Ueber den beim Abtreiben Statt findenden Silberverlust soll nach der Beschreibung des Abtreibens selbst das Nähere folgen.

Von den nach der beschriebenen Methode anzusiedenden Erzen, Mineralien und Hüttenproducten zeigen sich Schwefelkies, Arsenikkies, manche Nickel- und Kobalterze, so wie auch derjenige Rohstein, welcher hauptsächlich aus Schwefeleisen besteht, am strengflüssigsten; die übrigen in diese Classe gehörigen Substanzen schmelzen grösstentheils sehr leicht zusammen, selbst wenn sie schwer schmelzbare Erden enthalten.

Weit leichter geht aber das Ansieden der eben genannten Substanzen, wenn man sie zuvor einmal mit Kohle, wie eine Bleiprobe, abröstet, und darauf mit dem nöthigen Boraxglas und Probirblei beschickt. Durch die Röstung wird der grösste Theil des Arseniks oder Schwefels verflüchtiget, und ein kleinerer in Säure umgeändert, der bei Gegenwart von Nickel und Kobalt mit dem sich gleichzeitig gebildeten Nickel- und Kobaltoxyd verbunden bleibt. Wird nun eine solche Probe mit der Reductionsflamme behandelt, so reducirt sich das Nickeloxyd zu Metall, das Eisenoxyd zu Oxydul, die Schwefelsäure zu Schwefel und die Säuren des Arseniks zu metallischem Arsenik. Das reducirte Nickel, nebst dem vorhandenen Silber, vereinigt sich, in Verbindung mit wenig Schwefel und Arsenik, mit dem Bleie zu einem ziemlich leichtflüssigen, jedoch unreinen Werkbleikorne; die übrigen Theile des Schwefels und Arseniks verflüchtigen sich und das Eisenoxydul und das Kobaltoxyd wird vom Borax aufgelöst.

Ist die Schlacke vollkommen dünnflüssig und von Bleikörnern frei, so darf man nur das Werkblei einige Augenblicke mit der Oxydationsflamme behandeln, so zeigt es sich von Schwefel und Arsenik rein.

Wollte man das Ansieden einer Silberprobe durchgängig

mit der Oxydationsflamme bewerkstelligen (wie es oft Anfänger im Löthrohrprobiren zu thun pflegen), so würde man nie zu einem richtigen Resultate gelangen, denn man würde sogleich im Anfange eine Menge Blei oxydiren, dieses Oxyd in Borax mit auflösen, und bei der durch die Kohle entstehenden Reduction desselben wieder neue Bleikügelchen bekommen, die sich mit einem Theile des in der Schlacke befindlichen Silbers verbinden würden. Suchte man auch nach Verlauf einiger Minuten, durch Herumfliessenlassen des Hauptbleikorns in der Schlacke, die sich auf der Kohle sehr ausgebreitet haben würde, die zertheilten Bleikügelchen zu sammeln, so würden sich an deren Stelle immer wieder neue bilden, die man von den silberhaltigen zu unterscheiden nicht im Stande wäre. Aus diesem Grunde muss man zuerst die Reductionsflamme anwenden, und zwar so lange, bis alles Silber sich mit dem Blei vereinigt haben kann und die Schlacke sich als eine reine ruhig fliessende Glaskugel neben dem Bleie zeigt; dann erst darf man zur Entfernung der flüchtigen Körper und zum Verschlacken der mit dem Bleie verbundenen oxydirbaren Metalle die Oxydationflamme gebrauchen.

Die Zeit, in welcher eine Silberprobe nach dem angegebenen Verfahren, ohne sie vorher zu rösten, angesotten werden kann, hängt von der zu behandelnden Probe selbst ab, ob dieselbe viel oder wenig flüchtige, und viel oder wenig zu verschlakkende Bestandtheile enthält. Im erstern Falle kann man durchschnittlich etwa 8 Minuten und im letztern höchstens 5 Minuten rechnen.

Hat man mehrere Proben nach einander zu fertigen, so legt man, der Zeitersparniss wegen, die Kohle, auf welcher sich die zuerst angesottene Probe befindet, zum Erkalten bei Seite und schreitet sogleich zum Ansieden der zweiten Probe; ist auch diese fertig, so nimmt man die dritte in Arbeit, und fährt, wenn man mit Kohlen versehen ist, so fort, bis alle eingewogenen Proben angesotten sind. Dass dabei die einzelnen Kohlen, auf welchen sich die Proben befinden, nach der fortlaufenden Nummer hingestellt werden müssen, um keine Verwechselung zu verursachen, versteht sich von selbst. Hat man nur eine einzige Probe zu fertigen und man will dabei keine Zeit verlieren, so schlägt man sich, während die angesottene Probe auf der Kohle erkaltet, die zum Abtreiben des Werk-

bleies nöthige Capelle, wie es beim Abtreiben selbst beschrieben werden soll. Hat man mehrere Proben nach einander angesotten, so ist, wenn man mit der letzten fertig ist, die erste so weit erkaltet, dass man sie der Reihe nach von der Kohle nehmen und das Werkblei von der anhängenden Schlacke befreien kann. Diese Arbeit nennt man das *Abschlacken*. Man verfährt dabei folgendermaassen:

Zuerst fasst man das neben der Schlacke befindliche Werkbleikorn mit der beschriebenen Zange, bricht es mit selbiger von der Schlacke los, und legt es auf den Stahlamboss. Da nun gewöhnlich noch etwas Schlacke daran hängt, so bedeckt man es mit einem Stückchen Papier und schlägt vorsichtig mit dem Hammer darauf, wodurch die Schlacke grösstentheils abspringt. Hierauf fasst man das Werkblei wieder mit der Zange und schlägt es auf dem Amboss zu einem kleinen Cubus. Mit den übrigen Proben verfährt man eben so und legt sie nach der Nummer zum Abtreiben bei Seite.

Abtreiben des durch das Ansieden erhaltenen Werkbleies.

Das Abtreiben des Werkbleies ist ein bei Rothglühhitze und Zutritt der atmosphärischen Luft stattfindender Oxydationsprozess, durch welchen das Blei nebst andern oxydirbaren Metallen, von dem auf diesem Wege schwerer oxydirbaren Silber getrennt wird.

Ein solches Abtreiben theilt Harkort in zwei Perioden; die erste Periode nennt er das Haupttreiben und die zweite das Feintreiben.

Ich komme zur ersten Periode des Abtreibens, oder zum

Haupttreiben.

Das Haupttreiben ist die leichteste Arbeit bei der ganzen Silberprobe; man bewerkstelliget es auf folgende Weise:

Man schlägt sich in das beschriebene Capelleneisen eine Capelle von gesiebter Knochenasche, setzt diese Capelle in das dazu gehörige Stativ und glüht sie vor der Oxydationsflamme an allen Puncten der concaven Seite so stark als möglich durch, damit, wenn ja die Knochenasche noch hygroscopische Feuchtigkeit besitzen sollte, diese ausgetrieben wird. Unterlässt man dieses Ausglühen (welches der Probirer *Abäthmen* nennt), so kann während des Einschmelzens durch die entweichenden

Wasserdämpfe leicht ein Spritzen des Werkbleies und bei einer reichen Probe ein merklicher Silberverlust entstehen.

Nach geschehener Glühung der Capelle legt man vermittelst der Pincette das abzutreibende Werkblei mitten darauf und bringt es, während man die Capelle horizontal hält, vor einer ziemlich starken Oxydationsflamme zum Schmelzen, so dasa die Oberfläche ganz hell erscheint und das Treiben oder die Oxydation des Bleies seinen Anfang nimmt. Enthält das Werkblei viel Kupfer oder Nickel, so dauert das Einschmelzen, welches man *Antreiben* nennt, etwas länger, als wenn es von diesen Metallen frei ist. Das Kupfer macht nämlich das Blei strengflüssig und das Nickel scheidet sich, so wie das Blei zu treiben anfängt, aus, überzieht die ganze Oberfläche mit einer unschmelzbaren Kruste, und verursacht entweder ein schweres Antreiben, oder verhindert, bei zu wenig Blei, das Antreiben ganz. Ist letzteres der Fall, so muss sogleich auf der Capelle dem Werkbleie noch ein Stückchen reines Blei, von ohngefähr 2 bis 4 Centnern, je nachdem die Kruste schwach oder stark ist, zugesetzt werden, wodurch das Antreiben erst ermöglichet wird.

Ist dem Werkbleie die zum Treiben nöthige Hitze beigebracht, so taucht man die Löthrohrspitze tiefer in die Flamme, um eine recht feine blaue Spitze hervorzubringen, und leitet diese nun auf das schmelzende Werkblei so, dass dasselbe durch sie in einer mässigen Rothglühhitze erhalten, aber dabei nicht von ihr berührt wird. Hierbei gewinnt die umgebende Luft freien Zutritt zur Probe, das schmelzende Blei und Kupfer absorbirt aus solcher einen Theil des Sauerstoffs und oxydirt sich. Das gebildete Oxyd wird von der Oberfläche des Bleies nach dem Rande zugeführt, zeigt dabei, sobald das Werkblei nicht sehr silberhaltig ist, durch die Brechung des Lichts schöne Regenbogenfarben, und gesteht auf der Capelle zu einer festen Masse, die man Glätte nennt. Enthält das Werkblei viel Silber so sind diese Regenbogenfarben fast gar nicht zu sehen, weshalb man hieraus schon auf einen ohngefähren Silbergehalt schliessen kann. Enthält das Werkblei Kupfer, so erscheint die Farbe der erstarrten Glätte fast schwarz; wenn es im Gegentheil von diesem Metalle frei ist, sieht sie röthlichgelb aus.

Das Treiben selbst darf jedoch weder zu heiss, noch zu kühl gehen. Geht es zu heiss, so fängt das Blei an zu dampfen, wobei leicht etwas Silber mechanisch mit fortgerissen werden kann, vorzüglich wenn das Werkblei reich an Silber ist; auch erstarrt die gebildete Glätte nicht auf der Capelle, sondern zieht sich in dieselbe hinein, wodurch wiederum ein Theil des Silbers verloren geht; indem nach der Erfahrung der Heerd (die von Glätte durchdrungene Knochenasche) allemal viel reicher an Silber ist, als die Glätte selbst. Geht das Treiben zu kühl, d. h. ist die Hitze nicht hinreichend stark genug, um die Oxydation des Bleies zu unterhalten, so überzieht sich das Blei mit vieler Glätte, hört auf sich auf der Oberfläche zu bewegen und erstarrt. Diese Erscheinung nennt der Probirer das *Erfrieren* der Probe. Wird das Treiben durch eine zu schwache Hitze unterbrochen, so schadet dieser Fehler weniger als wenn die Hitze zu stark ist, weil man die erstarrte Probe augenblicklich durch eine etwas stärkere Flamme wieder zum Treiben bringen kann, ohne dabei einen merklichen Silberverlust zu erleiden; nur darf es freilich bei einer Probe nicht mehrere Male vorfallen.

Geschieht das Haupttreiben bei richtiger Temperatur, die sich nicht so deutlich beschreiben, als bei der praktischen Ausübung wahrnehmen lässt, so sammelt sich die erzeugte Glätte um das treibende Blei herum und erstarrt. Hat sich nun eine Menge solcher Glätte angehäuft, in deren Mitte sich das treibende Blei befindet, und eine zu kleine Oberfläche zeigt, so neigt man die Capelle ein wenig gegen die Flamme, damit das treibende Blei sich, vermöge, seiner Schwere zur Seite der Glätte begeben und zur Oxydation eine grössere Oberfläche darbieten kann. Hat dasselbe an Volumen so abgenommen, dass es von einer an Silber nicht sehr reichen Probe nur noch von der Grösse ist, wie Fig. 10 c. des Werkes ohngefähr zeigt, hingegen von einer sehr silberreichen Probe ohngefähr noch 3 bis 4 mal so gross ist, so entfernt man die Capelle nach und nach von der Flamme, damit das Werkbleikorn ganz allmählig abkühlt. Diese Abkühlung gewährt den Vortheil, dass das Blei zum Theil beim Erkalten langsam und unzertrennt aus der Glätte herausgetrieben wird, während letztere erstarrt. Bei zu schneller Abkühlung wird das Blei oft beinahe ganz und mit

einem Male aus der Glätte herausgestossen, wodurch leicht ein Verspritzen einiger Bleitheilchen und damit ein Silberverlust Statt finden kann.

Hierbei ist noch einer Erscheinung zu gedenken, welche sich zuweilen bei Beendigung des Haupttreibens an einem an Silber sehr reichen Werkbleikorne zeigt. Hat man ein Silbererz, welches z. B. über 50 Procent Silber enthält, angesotten und das dabei erhaltene Werkblei so weit abgetrieben, dass es aus ohngefähr 7 Theilen Silber und 1 Theil Blei besteht, und man lässt es in der Glätte vor der Löthrohrflamme langsam erstarren, so wird aus dem Werkblei während des Erstarrens eine graulichweisse, leicht zerreibliche Masse ausgestossen, welche allemal sehr reich an Silber ist. (Es scheint ein Suboxyd des Bleies mit metallischem Silber zu sein.) Beobachtet man diess nicht, so fällt in der Zeit, als das Werkblei von der Glätte getrennt wird, der grösste Theil dieser Masse herunter und man hat einen nicht ganz unbedeutenden Silberverlust. Diesem Uebelstande kann man aber abhelfen, wenn man das Werkblei sogleich wieder zum Schmelzen bringt, (wozu die Reductionsflamme angewendet werden muss) und darauf wie zuvor das Treiben vor der Oxydationsflamme noch so lange fortsetzt, bis ein anderers Verhältniss zwischen dem Silber und Blei hinsichtlich der Menge hervorgebracht ist. Hat man daher reiche Erze oder Producte zu probiren, so thut man jederzeit wohl, wenn man entweder das Haupttreiben nur so lange fortführt, als das Blei noch über den 7ten Theil des Silbers beträgt, oder, da man diess im Voraus nicht allemal bestimmen kann, bis das Silber fast rein von Blei ist, wo in beiden Fällen diese Erscheinung nicht eintritt.

Ist das Haupttreiben nach Wunsch gelungen, so nimmt man das Capelleneisen mit der Probe vom Stativ, setzt es auf den Amboss, hebt mittelst der Pinzette die Glätte, an welcher sich das Werkblei befindet, von der Capelle, wobei zugleich ein Theil mit Glätte durchdrungene Knochenasche daran hängen bleibt, und legt sie in ein Porzellanschälchen zur vollkommenen Abkühlung hin. Während nun das Werkblei erkaltet, schlägt man, um keine Zeit zu verlieren, die zum Feintreiben nöthige Capelle, wie es sogleich bei der zweiten Periode des Abtreibens angegeben werden soll.

Das in der Glätte befindliche Werkbleikorn lässt sich sehr leicht und rein von derselben trennen. Man bricht nämlich mit den Fingern die kleinere Hälfte der Glätte bis an das Werkblei ab, wodurch es mehr freie Oberfläche bekommt und hebt es darauf mit den Fingern oder der Pinzette heraus. Es bleibt zwar selten etwas Glätte daran hängen, aber man verfährt doch vorsichtiger, wenn man ihm auf dem Ambosse einige leichte Hammerschläge giebt, wodurch sich die etwa hängengebliebenen Theile der Glätte trennen. Auch gewährt das Breitschlagen des Werkbleies noch den Vortheil, dass es, wenn es fein getrieben werden soll, auf der Capelle an dem Orte, wo man es hinlegt, liegen bleibt; welches mit einem runden Korne der Fall nicht ist.

Nun folgt die zweite Periode des Abtreibens, nämlich:

das Feintreiben.

Das Feintreiben ist nicht so leicht als das Haupttreiben, es erfordert schon mehr Vorsicht und Uebung. Es ist ein Haupterforderniss, dass die Capelle möglichst glatt, ohne Risse und nicht zu dicht sei, damit, ganz im Gegensatze des Haupttreibens, alle Glätte in die Knochenasche sich hineinziehen und das Silberkorn rein zurückbleiben kann. Aus diesem Grunde wendet man auch hier, ausser der gesiebten, noch geschlämmte Knochenasche an, weil sich erstere nicht so fest zusammenschlagen lässt und letztere, welche eigentlich nur als Decke dient, nach dem Schlagen eine sehr glatte Oberfläche bildet.

Nachdem man das Haupttreiben beendiget, und die Glätte nebst dem reichen Werkbleikörnchen von der Capelle genommen hat, sticht man die zurückgebliebene von Bleioxyd undurchdrungene Knochenasche mit dem kleinen eisernen Spatel auf, überdeckt diese Asche mit so viel geschlämmter Knochenasche, bis das Capelleneisen voll ist, und schlägt sie für das darauf vorzunehmende Feintreiben wieder zur Capelle. Der Bolzen, welcher dazu gebraucht wird, muss aber vor dem Schlagen der Capelle trocken und gut abgewischt werden, damit keine Knochenasche daran hängen bleibt, und keine Unebenheiten in der Capelle entstehen, oder wohl gar ein fremder Körper mit in dieselbe eingedrückt wird. Nach dem Schlagen muss auch die Capelle eben so, wie vor dem Haupttreiben recht gut durchgeglühet werden. Sollte sich jedoch nach

dem Glühen auf der Capelle kleine Risse zeigen, oder sich einige Theile der Knochenasche losreissen, welches geschieht, wenn die geschlämmte Knochenasche Feuchtigkeit enthält, so darf man nur den der Capelle entsprechenden rein abgewischten Bolzen nochmals aufsetzen und ein paar Mal leise darauf schlagen, so wird sogleich die glatte Oberfläche wieder hergestellt. Es versteht sich, dass dabei das Capelleneisen vom Stativ genommen und auf den Amboss gesetzt werden muss.

Das von der Glätte getrennte Werkbleikorn bringt man nun mit Hülfe der Pincette auf die Capelle und zwar so, dass es zur linken Hand näher dem Rande als der Mitte zu liegen kommt, und treibt es unter folgenden Vorsichtsmaassregeln ab:

Zuerst nähert man die Capelle der Lampenflamme, wobei man das Stativ nach der entgegengesetzten Seite so viel neigt, dass das auf dieser Seite befindliche Werkbleikorn horizontal liegt. Darauf erhitzt man dieses Werkblei mit einer so viel als möglich niederwärts gerichteten Oxydationsflamme so lange, bis es schmilzt, und zu treiben anfängt. Sobald diess geschehen ist, bringt man das Stativ ganz allmählig in eine senkrechte Stellung, lenkt, während sich das treibende Werkblei nach der Mitte der Capelle begiebt, die Flamme davon ab, erhitzt die Knochenasche dicht um das Korn herum und erhält sie so weit wie möglich im Umkreise in beständiger Glühung. Die Hitze, welche der Knochenasche beigebracht wird, muss aber so stark sein, dass die Probe, ohne von der Flamme getroffen zu werden, darauf forttreibt und nicht zum Gestehen oder Erfrieren kommt. Geschieht letzteres, so muss man die Flamme einen Augenblick auf das starr gewordene Werkblei richten, es zum Treiben bringen und sogleich die Flamme wieder davon ablenken.

Dass man beim Antreiben das Werkbleikorn nicht sogleich in die Mitte der Capelle, sondern mehr nach dem Rande zu legt, gewährt den Vortheil: dass, wenn an dem feinzutreibenden Werkbleikorne Etwas anhängen sollte, dieses, während das treibende Blei sich nach der Mitte begiebt, am Rande hängen bleibt, und beim Treiben, oder vorzüglich bei dem darauf folgenden Blicke, keine Störung in der Gestaltung des Silberkornes zur Kugel, hervorbringt.

Je trockner bei dem Feintreiben die Knochenasche auf der

Oberfläche bleibt, d. h. je vollkommener sich die gebildete Glätte in die Knochenasche einzieht, desto besser geht das Treiben. Erhitzt man die Knochenasche nicht stark genug, so bedeckt sie sich mit einem dünnen Ueberzug von Glätte, das Korn fängt an, schnell darauf herum zu laufen, und wenn die Probe dabei auch gerade nicht allemal verunglückt, so lässt sich doch nachher das Silberkorn sehr schwer von der Capelle trennen, und veranlasst eine unsichere Gehaltsbestimmung.

Ist das Abtreiben eines an Silber armen Werkbleies beendiget, so gesteht das Silberkorn auf der Capelle, ohne dass man dabei eine Farbenveränderung wahrnehmen kann; man verstärkt hierauf noch einmal das Feuer, um den letzten dünnen Ueberzug von Glätte, der am schwersten verschwindet, vollends zu trennen und lässt das Silberkorn langsam abkühlen, indem man es nach und nach von der Flamme entfernt. Durch die Lupe erkennt man alsdann, ob es rein ist; ob es nämlich die reine Silberfarbe besitzt und die Oberfläche sich glänzend zeigt, oder ob es einer fernern Erhitzung bedarf.

Ist das treibende Werkblei reich an Silber, so sieht man schon ungefähr 5 bis 10 Secunden vor dem Blick (diess ist nämlich das Hervortreten des reinen Silbers, während der letzte Theil des Bleies sich als Glätte trennt) eine Farbenveränderung; es zeigen sich ähnliche Farben, wie bei dem Haupttreiben eines silberarmen Werkbleies, aber sie werden, weil der Glättüberzug dünner und spiegeliger wird, durch die bessere Brechung des Lichtes weit schöner und verschwinden ganz, sobald das Silber rein wird.

So lange, als sich die schönen Regenbogenfarben zeigen, muss man mit der blauen Spitze der Löthrohrflamme dicht um das Korn herumgehen, oder richtiger — die Capelle so vor der Oxydationsflamme bewegen, dass das treibende Korn an der Seite von einem Puncte zum andern, beinahe von ihr getroffen wird — und mit dem Blasen eher nicht aufhören, bis die Oberfläche des Silbers vollkommen rein von Glätte ist, was man bei reichen Proben sehr gut beobachten kann. Sobald es aber eine reine Oberfläche zeigt, muss man sofort die Probe von der Flamme entfernen und das Korn langsam erstarren lassen.

Erhitzt man ein grösseres Silberkorn, nachdem es geblickt hat, noch längere Zeit fort, so zeigen sich auf der Oberfläche

hie und da einzelne matte Erhabenheiten, die, als fremde Körper erscheinend, sich von einer Stelle zur andern begeben und nach und nach grösser werden, sich aber nach dem Erkalten des Silberkornes ebenfalls für Silber in ganz mattem Zustande erkennen lassen *).

Eine langsame Abkühlung des Silberkornes ist deshalb nöthig, damit keine Hervorragungen auf seiner Oberfläche entstehen, welche Erscheinung der Probirer *Spritzen* (Sprazen) nennt, wobei leicht Etwas verloren gehen kann.

Die Ursache dieser Erscheinung rührt nach Lucas davon her, dass das Silber während des Schmelzens eine kleine Menge Sauerstoffgas aufnimmt, die im Augenblicke des Erstarrens wieder fortgeht. Bei grösseren Massen besitzen die ausgestossenen Silbertheile oft die Gestalt einer hohlen Halbkugel oder Schale und erscheinen gleichsam wie aufgeblasen. Besondere Versuche von Gay-Lussac haben auch bewiesen, dass das Silber wirklich vermögend ist, im schmelzenden Zustande Sauerstoffgas aufzunehmen.

Hat man es beim Feintreiben mit einem kupferhaltigen Werkblei zu thun, so breitet sich das Silberkorn während des Blickens gewöhnlich etwas aus, nach der Abkühlung erscheint es auf der Oberfläche zwar weiss, es ist aber oft nichts weniger als rein von Kupfer. Ein solches Korn muss man sogleich auf der Capelle, wenn es zum Auswiegen gross genug ist, mit 1 Centner, wenn es aber nicht gewogen werden kann, sondern das Gewicht desselben auf dem Maassstabe bestimmt werden muss, mit ungefähr ½ Centner zusammengeschmolzenen Probierbleies verbinden und auf einer andern Stelle der Capelle feintreiben, damit es rund und vollkommen fein wird. Es ist besser, ein sehr kupferhaltiges Werkblei auf diese Weise fein zu treiben, als gleich im Anfange so viel Probirblei zuzusetzen, als zur vollkommnen Abscheidung des Kupfers gerade nöthig ist, weil man in manchen Fällen fast das Doppelte an Probir-

*) Aus Chlorsilber reducirtes Silber, auf einer neu geschlagenen Capelle wie eine treibende Probe mit der Oxydationsflamme behandelt, zeigt nach Verlauf einiger Secunden ebenfalls solche Erhabenheiten; diese sind aber weder durch die Reductionsflamme für sich, noch auf Kohle wegzubringen. Es scheint eine Zusammenhäufung von lauter kleinen unregelmässigen Krystallen zu seyn (?)

blei gebraucht und sich dabei das Ansieden und das Abtreiben erschwert. Oxydirte sich beim Haupttreiben gleichzeitig mit dem Bleie verhältnissmässig eben so viel Kupfer, als beim Feintreiben, so könnte das Kupfer beim ersten Feintreiben geschieden werden; da diess aber der Fall nicht ist, so muss man den letzten Theil des Kupfers erst durch ein zweites Feintreiben mit einer kleinen Quantität Probirblei entfernen.

Bei dem Feintreiben eines silberarmen Werkbleies ereignen sich zuweilen kleine Hindernisse, die, wenn man sie nicht beachten wollte, einen sehr nachtheiligen Einfluss auf die Gewichtsbestimmung des erhaltenen Silberkornes auf dem Maassstabe haben würden, nämlich:

1) Kann der Fall eintreten, dass trotz aller Vorsicht das treibende Werkblei sich an Etwas anhängt, z. B. an ein abgelöstes Körnchen Knochenasche u. s. w. Wollte man dessenungeachtet das Feintreiben fortsetzen, so liefe man Gefahr, dass das Silberkorn sich ebenfalls an diesen Gegenstand ansetzen oder, wenn es sehr klein wäre, sich gar darunter verstecken, auf jeden Fall aber sehr unregelmässig werden würde. In diesem Falle thut man besser, wenn man das Treiben unterbricht, ein kleines Stückchen zusammengeschmolzenes Probirblei zur Probe legt, beides zusammenschmelzt und zum Treiben bringt. Hierdurch wird die Masse des Werkbleies vermehrt und hat, wenn man die Capelle nach einer andern Seite etwas neigt, Schwere genug, um sich von dem anhängenden Gegenstande loszureissen und sich auf eine andere Stelle der Capelle zu begeben, auf welcher es dann völlig fein getrieben werden kann.

2) Geschieht es zuweilen, dass bei noch nicht gehöriger Uebung im Feintreiben die gebildete Glätte, wegen zu geringer Erhitzung der Capelle, sich nicht vollkommen in die Knochenasche einzieht, sondern wie beim Haupttreiben das treibende Körnchen umgiebt. Ist diess der Fall, so muss man das Treiben unterbrechen, das Körnchen nach dem Erkalten, sobald es zum Anfassen mit der grösseren Pincette gross genug ist, von der Glätte trennen, oder wenn es schon zu klein geworden ist, sogleich noch in der Glätte mit einem kleinen Stückchen Probirblei zusammenschmelzen, nach dem Erkalten ebenfalls von der Glätte trennen und in beiden Fällen das Feintreiben auf einer neu geschlagenen und abgeäthmeten Capelle vollenden.

3) Bleibt ebenfalls bei noch nicht gehöriger Uebung und bei zu geringer Erhitzung der Capelle das Silberkorn während des Blickens zuweilen mit ein wenig Glätte umgeben, die nicht in die Knochenasche gedrungen ist. Das Silberkorn scheint zwar fein zu sein, aber es ist nicht leicht rein von der anhängenden Glätte zu trennen. In diesem Falle muss man das Silberkorn nebst der Glätte in ziemlicher Entfernung vor der Oxydationsflamme stark und so lange erhitzen, bis alle Glätte eingedrungen und das Silberkorn rein zurückgeblieben ist, worauf man es dann langsam erkalten lässt.

Verfahrt man auf die bisher speciell beschriebene Weise, so wird man mit Vergnügen die Uebereinstimmung der Silberkörner hinsichtlich ihres Gewichtes, aus einer und derselben Substanz und die Schärfe des Ausbringens gegen eingestellte Controlproben wahrnehmen, so wie auch bei gehöriger Uebung sich überzeugen, dass man noch $^1/_{50}$ Loth Silber in 1 Centner irgend einer Substanz aufzufinden im Stande ist.

Ist der Silbergehalt einer Substanz noch geringer und man wünscht ihn quantitativ zu bestimmen, so muss man sich mehrere einzelne Probircentner abwiegen, solche für sich mit den nöthigen Mengen Boraxglas und Probirblei beschicken, die beschickten Proben nach dem oben beschriebenen Verfahren ansieden und darauf 2 und 2 oder 3 und 3 dabei erhaltene Werke auf einmal bis zu einem kleinen Korne abtreiben. Mit diesen kleinen Werkbleikörnern, in welchen der Silbergehalt schon bedeutend concentrirt ist, unternimmt man wieder ein Haupttreiben, und mit dem dabei zurückbleibenden Körnchen ein Feintreiben. Auf diese Weise bekommt man den ganzen Silbergehalt der zur Untersuchung abgewogenen Substanz in einem einzigen Körnchen vereiniget, so dass man nur nöthig hat, das Gewicht desselben, wie es der Maassstab, angiebt, durch die Anzahl Centner zu dividiren, welche man einwog, um den Gehalt in 1 Centner zu erfahren.

Bestimmung des Gewichts der durch die Probe erhaltenen Silberkörner.

Zur Gewichtsbestimmung hebt man das feingetriebene Silberkorn, wenn es zum Messen auf dem Maassstabe zu gross ist, mit Hülfe des Werkbleizängelchens von der Capelle, fasst es, im Fall etwas Heerd daran hängen sollte, zwischen der Pin-

cette, stellt es mit der Kante auf den Amboss, schlägt es so weit zusammen, bis aller anhängende Heerd getrennt ist, und wiegt es darauf nach dem früher beschriebenen Probirgewichte aus. Ist das Silberkorn so klein, dass das Gewicht desselben sicherer auf dem Maassstabe, als auf der Wage bestimmt werden kann, so muss man es vorsichtig von der Capelle trennen, damit es seine Form behält und so wenig wie möglich Heerd daran hängen bleibt, weil, wenn das Korn einen zu starken Druck erleidet, der Durchmesser desselben verändert wird und, wenn so viel Heerd daran hängen bleibt, dass derselbe zu sehen ist, wenn das Silberkorn auf die platte Seite gestellt wird, man das Silberkorn nur schwer richtig messen kann. Am sichersten verfährt man auf folgende Weise: Zuerst bringt man das noch warme Capelleneisen auf den Amboss, darauf setzt man das eine scharfe Ende des kleinen eisernen Spatels, oder die Spitze eines kleinen Messers behutsam zwischen das Silberkorn und den Heerd der Capelle ein, drängt ersteres vom Heerde los, während man mit der feinen Pincette dagegen hält, und bringt es auf den Maassstab. Wie man nun beim Messen eines solchen Silberkornes, oder überhaupt bei der Bestimmung des Silbergehaltes auf dem Maassstabe zu verfahren hat, ist bei der Beschreibung des Maassstabes angegeben.

Da sich beim Abtreiben des silberhaltigen Bleies auf der Capelle im Grossen, gleichzeitig mit dem Blei auch eine ganz geringe Menge Silber oxydirt und diese mit der gebildeten Glätte chemisch verbunden, sich mit in die Capellenmasse einzieht, so hielt ich für nöthig, diesen geringen Silberverlust, welchen der Probirer *Capellenzug* nennt, für die Löthrohrsilberprobe auszumitteln, um bei hohen Gehalten, sobald es auf die möglichste Genauigkeit ankommt, auch diesen unumgänglichen Verlust mit in Rechnung bringen zu können.

Dieser Verlust findet bei der Löthrohrsilberprobe nicht nur allein beim Feintreiben, wo die Glätte sich in die Knochenasche zieht, Statt, sondern auch, jedoch weniger, schon beim Haupttreiben und bei dem Ansieden, während man die Probe mit der Oxydationsflamme behandelt; er ist aber geringer als der, welchen man bei der merkantilischen Silberprobe erleidet, wo sich beim Abtreiben des Werkbleies alle Glätte in die Capellenmasse zieht.

Bei einem Gehalte von 1 Procent Silber ist er zwar auf der Wage fast gar nicht merklich, er wird es aber, je grösser das auszuwiegende Silberkorn ist, und nach Procenten berechnet, nimmt er wieder zu, je kleiner das Silberkorn wird; auch verändert er sich, wenn man das zu vertreibende Bleiquantum vermehrt oder vermindert; übrigens bleibt er aber für jeden einzelnen Gehalt constant, sobald man allemal eine und dieselbe Menge Blei und beim Abtreiben den richtigen Feuergrad anwendet.

Dass sich beim Abtreiben eines silberhaltigen Bleies ein geringer Theil des Silbers gleichzeitig mit dem Bleie oxydirt, und nicht im metallischen Zustande nur mechanisch mit fortgenommen wird, wie noch mehrere Probirer annehmen, dürfte aus folgenden Beispielen hervorgehen.

1. Erhält man ein genau gewogenes feines Silberkorn auf einem Thonschälchen mit Bleiglas (geschmolzener Glätte) vor der Oxydationsflamme eine Zeit lang in schmelzendem Zustande, lässt es dann langsam erstarren, trennt es darauf von dem Schälchen und dem Glase und wiegt es wieder, so wird man einen merklichen Verlust wahrnehmen, ohne in dem Glase metallisches Silber zu bemerken. Setzt man zu dem Glase ein wenig Soda und behandelt das Ganze im Reductionsfeuer, so reducirt sich ein Bleikorn, welches, wenn es auf Knochenasche abgetrieben wird, ein Silberkörnchen zurücklässt. Ein Goldkorn auf diese Weise behandelt, erleidet keinen Verlust an seinem Gewichte, und das durch Reduction mittelst Soda erhaltene Blei hinterlässt auch beim Abtreiben kein Körnchen.

2. Erhitzt man ein gewogenes Silberkorn mit Boraxglas auf Kohle vor der Oxydationsflamme, so wird nach Verlauf einiger Minuten das Boraxglas ganz emailähnlich von aufgelösetem Silberoxyd, und das Silberkorn hat, wenn man es auf die Wage bringt, an seinem Gewichte abgenommen. Behandelt man hierauf das Glas mit der Reductionsflamme, so wird es wieder klar und das reducirte Silber zeigt sich in kleinen Körnern am Rande.

Dieses letzte Beispiel beweist zwar nicht, dass beim Abtreiben kein mechanischer Silberverlust Statt findet, wohl aber,

dass das Silber im Oxydationsfeuer in einem geringen Grade oxydirbar ist.

Aus den oben angeführten Gründen habe ich den, bei richtiger Treibehitze Statt findenden, Capellenzug fast für jeden wägbaren Silbergehalt, bis zu 1 Procent herunter, bei verschiedenen Bleimengen auszumitteln gesucht, und, wie weiter unten folget, tabellarisch aufgestellt, damit man sogleich den Betrag des Capellenzugs für jedes einzelne durch die Probe erhaltene Silberkorn leicht erfahren kann.

Diese Tabelle enthält den Capellenzug sowohl für Silbergehalte kupferhaltiger Erze, Mineralien und Legirungen des Silbers mit Kupfer, als auch für Silbergehalte solcher Substanzen, die frei von Kupfer sind. Da nun kupferhaltige Silbererze und Mineralien, je nachdem sie wenig oder viel Kupfer enthalten, mit 5, 7, 10, 12 und 15 Centnern Probirblei beschickt werden, aber das beim Abtreiben erhaltene Silberkorn, wie aus der Beschreibung des Abtreibens zu ersehen ist, noch mit 1 Centner Probirblei erst völlig fein getrieben werden kann, so habe ich den Capellenzug sogleich für die nöthigen Bleimengen ausgemittelt, und ihn für 6, 8, 11, 13 und 16 Centner Blei aufgezeichnet.

Hierbei lässt sich nun folgende Frage aufwerfen: Ob, wenn ein kupferhaltiges Silbererz z. B. mit 15 Centnern Probirblei beschickt wird, und die Probe beim Ansieden wegen eines bedeutenden Schwefelgehaltes eine Zeit lang mit der Oxydationsflamme behandelt werden muss, wobei ein Theil des Bleies sich oxydirt und in die Schlacke übergeht, und ein anderer geringer Theil sich verflüchtiget, beim Abtreiben des übrigbleibenden Werkbleies der Capellenzug eben so gross ausfällt, als wenn beim Ansieden oder bei einem blossen Zusammenschmelzen kein Blei verloren geht? — Die Erfahrung giebt darauf folgende Antwort: Behandelt man ein silberhaltiges Blei neben Borax auf Kohle im Oxydationsfeuer, so oxydirt sich ebenfalls, wie beim Ansieden einer Silberprobe, ein Theil des Bleies, und mit demselben auch ein äusserst geringer Theil des Silbers. Dieser Silberverlust steht aber mit dem beim Hauptreiben Statt findenden Verluste, wo die Glätte auf der Capelle

zurückbleibt, in einem gleichen Verhältnisse; weshalb dieser Verlust an Blei auch mit gerechnet werden muss. Was hingegen den durch Verflüchtigung erlittenen Bleiverlust anbelangt, welcher zuweilen $\frac{1}{2}$ bis 1 Centner beträgt, so sollte dieser eigentlich nicht mit gerechnet werden; da dieser verflüchtigte Theil aber keine merkliche Veränderung in dem Capellenzug hervorbringt, indem die Differenz bei hohen Gehalten oft nur 0,01 bis höchstens 0,05 Milligramme beträgt, so braucht er ebenfalls nicht von der angewandten Bleimenge abgezogen zu werden. Uebrigens habe ich auch schon bei der Ausmittelung des Capellenzugs darauf Rücksicht genommen.

Tabelle über den, beim Abtreiben des Silbers, mit verschiedenen

Gewicht des nach dem Feintreiben erhaltenen Silberkornes.	Enthielt die Probe Kupfer, und			
	80 bis 99 p. C.,	60 bis 79 p. C.,	30 bis 59 p. C.,	10 bis 29 p. C.,
	so ist sie beschickt und abgetrieben worden,			
	16 Ctr. Blei.	13 Ctr. Blei.	11 Ctr. Blei.	8 Ctr. Blei.
	Dabei hat das in der Probe			
Milligr.	Milligr.	Milligr.	Milligr.	Milligr.
99, 5 bis 99, 75	—	—	—	—
90	—	—	—	0,83
80	—	—	—	0,75
70	—	—	0,82	0,68
60	—	—	0,74	0,61
50	—	—	0,65	0,54
40	—	0,62	0,55	0,46
35	—	0,57	0,50	0,42
30	—	0,51	0,45	0,38
25	—	0,45	0,40	0,34
20	0,45	0,39	0,35	0,29
15	0,37	0,32	0,28	0,23
12	0,32	0,26	0,23	0,19
10	0,27	0,23	0,20	0,17
9	0,25	0,21	0,18	0,16
8	0,22	0,18	0,16	0,15
7	0,20	0,16	0,14	0,13
6	0,17	0,14	0,12	0,11
5	0,14	0,12	0,11	0,10
4	0,11	0,10	0,09	0,08
3	0,09	0,08	0,07	0,06
2	0,07	0,06	0,05	0,04
1	0,05	0,04	0,04	0,03

b e l l e

denen Probierbleimengen Statt findenden Capellenzug.

zwar:	Enthielt die Probe unter 7 p. C. Kupfer, oder war sie ganz frei von diesem Metalle, so wurde sie beschickt und abgetrieben mit:				
7 bis 9 p. C.,					
mit:					
6 Ctr. Blei.	5 Ctr. Blei.	4 Ctr. Blei.	3 Ctr. Blei.	2 Ctr. Blei.	1 Ctr. Blei.

befindlich gewesene Silber an Capellenzug erlitten:

Milligr.	Milligr.	Milligr.	Milligr.	Milligr.	Milligr.
—	0,50	0,45	0,39	0,32	0,25
0,69	0,47	0,42	0,36	0,29	0,22
0,64	0,44	0,39	0,33	0,26	0,20
0,58	0,40	0,35	0,29	0,23	0,18
0,52	0,36	0,30	0,26	0,20	0,16
0,46	0,32	0,26	0,23	0,17	0,14
0,39	0,27	0,22	0,20	0,15	0,12
0,36	0,25	0,20	0,18	0,13	0,11
0,32	0,22	0,18	0,16	0,12	0,10
0,29	0,20	0,16	0,14	0,10	u. s. w.
0,25	0,17	0,14	0,12	u. s. w.	
0,20	0,15	0,12	0,10		
0,17	0,13	0,11	u. s. w.		
0,15	0,11	0,10			
0,14	0,10	u. s. w.			
0,13	0,09				
0,12	0,08				
0,10	0,07				
0,09	0,06				
0,07	0,05				
0,05	0,04				
0,04	0,03				
0,03	0,02				

Zu dieser Tabelle bemerke ich noch Folgendes: Wenn man im Abtreiben nicht die gehörige Uebung besitzt, und dabei gewöhnlich zu heiss treibt, kann man, wenn man auch den Capellenzug, wie er hier verzeichnet ist, mit in Rechnung bringt, immer noch zu wenig Gehalt ausbringen. Wenn man die richtige Temperatur durch Selbstübung kennen lernen will, wie sie zum Abtreiben (hauptsächlich zum Feintreiben) erforderlich ist, so schmelze man ein genau gewogenes, feines Silberkorn mit 5 Centnern Probirblei unter einer Boraxglasdecke, die man mit der Reductionsflamme behandelt, bis zum Treiben zusammen, treibe das dadurch erhaltene Werkblei ab, und wiege das feine Silberkorn wieder aus; beträgt der Verlust mehr, als er für das Gewicht dieses Kornes in der Tabelle angegeben ist, so hat man zu heiss getrieben (vorausgesetzt, dass kein mechanischer Verlust Statt gefunden hat); beträgt er nicht mehr, so war die Hitze, welche angewandt wurde, die richtige. Gewöhnlich findet der grösste Verlust beim Feintreiben Statt.

Ist die oben beschriebene Löthrohrprobirwage so empfindlich, dass man noch 0,05 Milligr. nach dem Ausschlage darauf zu bestimmen im Stande ist, so kann man den Capellenzug mit beiden Decimalstellen in Rechnung bringen und für ein Silberkorn, dessen Gewicht zwischen 90 und 100, oder 80 und 90, oder 70 und 80 u. s. w. Milligr. wiegt, denselben aus der Differenz berechnen. Z. B., man hätte aus einer Probe, die man mit 5 Centnern Probirblei beschickte, ein Silberkorn erhalten, dessen Gewicht 53,45 Milligr. wäre, so würde, da zwischen 50 und 60 eine Differenz von 10 ist, und 53,45 ungefähr auf den 3. Theil dieser Differenz fällt, der Capellenzug für diesen Gehalt $0{,}32 + \frac{0{,}36 - 0{,}32}{3} = 0{,}32 + 0{,}01 = 0{,}33$ Milligr. betragen. Ist die Wage nur so empfindlich, dass man kaum noch 0,1 Milligr. darauf zu bestimmen im Stande ist, so hat man auch nicht nöthig, den Capellenzug mit beiden Decimalstellen, sondern nur mit einer Stelle in Rechnung zu bringen, und vielleicht eine Zahl, welche in der zweiten Stelle über 5 beträgt, für 0,1 zu rechnen.

Dass die Zurechnung des Capellenzugs nur bei solchen Proben ihre Anwendung finden kann, welche nicht zur Con-

trole für merkantilische Erzproben dienen sollen, versteht sich von selbst; weil man sowohl wegen des Silberverlustes beim Verschmelzen der Erze und der Zugutemachung des Silbers im Grossen überhaupt, als auch wegen des Statt findenden Capellenzugs beim Probiren des ausgebrachten Brandsilbers, den Capellenzug bei der Erzprobe nicht überall berücksichtiget.

Auch ist bei den Löthrohrproben denjenigen Gehalten der erlittene Capellenzug nicht mit anzurechnen, welche auf dem Maassstabe bestimmt werden; weil dergleichen Gehalte so gering sind, dass der Capellenzug davon oft nicht so viel beträgt, als der Fehler, den man beim Messen selbst begehen kann.

Ist man nach gehöriger Uebung so weit, dass man mit dem vor dem Löthrohre ausgemittelten Silbergehalte irgend einer Substanz, die jedoch keine differenten Gehalte giebt, mit Zurechnung des Capellenzugs gegen den wahren Gehalt nur höchstens um 0,1 Procent fehlt, so zieht man die Löthrohrprobe einer andern Verfahrungsart, den Silbergehalt zu bestimmen, die vielleicht umständlicher ist, in manchen Fällen und hauptsächlich bei Untersuchung der Mineralien, wo man von einem kleinen Krystalle mehr als eine Probe fertigen kann, bei weitem vor.

b) Erze, Mineralien und Hüttenproducte, welche, ausser Chlor, keine flüchtigen Bestandtheile enthalten, auf Silber zu probiren.

Hierher gehören von den aufbereiteten Erzen, alle sogenannten dürren Erze, d. h. solche, welche grösstentheils aus erdigen Theilen bestehen und nur einen geringen Theil wirklicher Silbererze enthalten; ferner: geröstete silberhaltige Bleierze, alle mit Kochsalz gerösteten Silbererze, die amalgamirt werden sollen und die Amalgamirrückstände; von den Mineralien: das Hornerz und die Silberschwärze; und endlich von den Hüttenproducten: der Heerd, worauf Silber abgetrieben worden ist, alle Arten von silberhaltigen Schlacken, die ihren Silbergehalt nur den in ihnen eingesprengten silberhaltigen Schwefelmetallen zu verdanken haben, so wie auch das silberhaltige Gekrätz der Gold- und Silberarbeiter.

Nachdem man von einer hierher gehörigen Substanz eine hinlängliche Quantität in trocknem Zustande fein pulverisirt, und von dem Hornerze so viel, als man ungefähr zu zwei Proben

gebraucht, mit der Scheere in ganz kleine Stücke geschnitten hat, wiegt man sich einen oder zwei Löthrohrprobircentner davon ab, beschickt jeden Centner mit einem mässig gehäuften Löffelchen Boraxglas und 5 Centnern Probirblei. Sollte jedoch die zu probirende Substanz Kupfer enthalten, so wird, wie bei den Erzen u. s. w., mit flüchtigen Bestandtheilen, der Bleizusatz nach der ungefähren Menge des vorhandenen Kupfers vermehrt. Die Beschickung wird in eine Sodapapiertute gepackt, und zum Ansieden in eine in die Kohle gemachte Grube gedrückt.

Da man es nun hier mit keinen solchen Bestandtheilen zu thun hat, die zuerst mit dem Bleie verbunden, und darauf wieder davon getrennt werden müssen, sondern man nur ein vollkommenes Aus- und Zusammenschmelzen der Silbertheile mit dem Bleie und ein vollkommenes Verglasen der erdigen Bestandtheile und der schwer reducirbaren Metalloxyde, durch den Borax nöthig hat, so ist das Ansieden solcher Substanzen sehr einfach. Man hat die Probe nur allein mit der Reductionsflamme zu behandeln, und zwar so lange, bis sich alles Blei mit dem Silber zu einer Kugel gesammelt hat, und die Schlacke sich als eine dünnflüssige Glasperle daneben befindet. Uebrigens sind dabei dieselben Vorsichtsmaassregeln wegen einer etwaigen Verschlackung eines Theils Blei zu beobachten, welche bei den Erzen u. s. w. mit flüchtigen Bestandtheilen angeführt wurden.

Beim Ansieden der hierher gehörigen Substanzen werden die erdigen Bestandtheile derselben, so wie die in den gerösteten Amalgamirerzen, und in den Amalgamirrückständen befindlichen schwer reducirbaren Metalloxyde, und von den Schlakken diejenigen Silikate, deren Basen ebenfalls schwer reducirbare Metalloxyde sind, durch den Borax vollkommen verglast; die leicht reducirbaren Metalloxyde, z. B. das Bleioxyd in den gerösteten Bleierzen, in dem Heerde, in den Bleischlacken u. s. w., werden reducirt und mit dem zugesetzten Bleie verbunden; das Chlorsilber wird durch das Probirblei zerlegt, und das sich bildende Chlorblei als weisser Dampf verflüchtiget, wovon die Kohle auch weiss beschlagen wird; und endlich das in jeder dieser Substanzen befindliche Silber wird entweder sogleich metallisch frei, oder, wenn es im oxydirten Zustande vorhan-

den ist, reducirt, und in beiden Fällen mit dem Bleie zu Werkblei vereiniget.

Ist das Ansieden beendiget, so lässt man das erhaltene Werkblei neben der Schlacke erkalten, trennt beides auf dem Amboss, und schlägt das Blei zum Würfel. In diesem Zustande bringt man das Werkblei auf eine gut abgeäthmete Capelle, treibt es auf solcher bis zu einer gewissen Grösse ab, und auf einer zweiten Capelle vollends fein, wie es oben angegeben wurde. Das Gewicht des erhaltenen Silberkornes bestimmt man nun entweder auf der Wage, oder, wenn es zum Auswiegen zu klein ist, auf dem Maassstabe.

Sollte jedoch ein dürres Erz mehr flüchtige Bestandtheile enthalten, als man vor dem Ansieden vermuthete, so wird das Werkblei nach dem Erkalten nicht weiss, sondern schwarz oder doch sehr grau aussehen. In diesem Falle muss man es noch ein paar Minuten neben der Schlacke mit der Oxydationsflamme behandeln, bis der vielleicht vorhandene Schwefel oder Arsenik sich entfernt hat. Dürre Erze, die nur einen geringen Theil wirkliche Silbererze enthalten, verursachen wegen ihres geringen Schwefel- oder Arsenikgehaltes im Werkbleie fast gar keine schwarze Farbe, weil sich diese Körper in so geringer Quantität, grösstentheils schon bei der ersten Einwirkung der Hitze verflüchtigen.

c) Hüttenproducte, welche aus Metalloxyden bestehen, die sich auf Kohle leicht reduciren lassen, auf Silber zu probiren.

Hierher gehört vorzüglich die Glätte und der Abstrich.

Diese beiden Producte enthalten allemal etwas Silber, und sei es auch noch so wenig; in welchem Zustande sich das Silber darin befindet, ist zwar noch nicht vollkommen erwiesen, es lässt sich aber mit ziemlicher Gewissheit vermuthen, dass es ebenfalls als Oxyd darinnen ist. Diese Producte sind zuweilen so arm an Silber, dass man von einem Centner nicht allemal im Stande ist, den Gehalt desselben genau zu bestimmen. Da aber diese Producte fast nur aus Bleioxyd bestehen, welches sehr leicht reducirt werden kann, so ist die Bestimmung des Silbergehaltes darinnen sehr leicht.

Man wiegt sich von jedem dieser Producte 500 Milligr. = 5 Löthrohrprobircentner, im gepülverten Zustande ab, mengt

diese mit ½ Löffelchen Soda und ½ Löffelchen Boraxglas, bringt dieses Gemenge, in einer Sodapapiertute eingepackt, in die Kohle, und behandelt das Ganze so lange mit der Reductionsflamme, bis alles Oxyd reducirt ist, und die Schlacke sich im schmelzenden Zustande als Kugel, frei von Bleikörnern, daneben befindet. Man muss jedoch am Ende die Flamme mehr auf die Schlacke, als auf das reducirte Blei richten, weil im Gegentheil eine zu starke Bewegung in dem Bleie entsteht, wodurch man Verlust haben kann.

Das aus der Glätte reducirte Blei ist, ausser einem geringen Gehalt an Kupfer, gewöhnlich frei von flüchtigen Metallen; dasjenige Blei hingegen, welches man durch Reduction des Abstrichs bekommt, enthält oft ausser einer Spur Kupfer noch Antimon, Arsenik, Zink u. s. w. Diese Bestandtheile aber entfernen sich, wenn man am Ende die Schlacke allein mit der Reductionsflamme behandelt. Treibt man hierauf das reducirte Blei nach dem Erkalten, wie ein anderes bei der Probe erhaltenes Werkblei, ab, so bleibt ein Silberkorn zurück, welches auf dem Maassstabe den Gehalt in 5 Centnern des untersuchten Productes anzeigt.

d) Mineralien, welche nicht durch Borax oder Probirblei auf Kohle zerlegbar sind, auf Silber zu probiren.

Hier kann ich nur ein einziges Mineral anführen, nämlich den silberhaltigen Molybdänglanz aus den Zwittermassen des Altenberger Zinnstockwerks in Sachsen, welcher nach einer doppelt gefertigten Löthrohrprobe 0,176 Procent Silber enthielt.

Da sich dieses Mineral durch Borax weder zerlegen, noch in demselben auflösen, hingegen mit Soda unter Brausen sehr leicht zersetzen lässt, so habe ich zum Ansieden dieses Minerals auf Silber, nachstehende Beschickung für die beste gefunden.

Zuerst schneidet man eine kleine Quantität des Molybdänglanzes mit der Scheere in kleine Stücke, wiegt davon 1 Löthrohrprobircentner ab, mengt denselben mit

1 ½ Centner Soda,
½ – Boraxglas und
5 – Probirblei,

und bringt diese Beschickung, in einer Sodapapiertute eingepackt,

in die Vertiefung einer Kohle. Hierauf behandelt man die Probe mit einer starken Reductionsflamme, wobei der Molybdänglanz durch die Soda zerlegt wird. Der mit dem Mineral verbundene Schwefel verbindet sich nämlich mit dem Radical der Soda zu Schwefelnatrium und das Molybdänmetall wird frei; dieses verbindet sich theils mit dem Probirblei, theils raucht es fort, und beschlägt die Kohle weiss. Fliesst die Schlacke ruhig, so ist diess ein Beweis, dass aller Molybdänglanz zerlegt ist. Man lässt darauf das Bleikorn, welches gewöhnlich unter der Schlacke steckt, hervortreten, behandelt es mit der Oxydationsflamme so lange, bis alles Molybdän, welches mit dem Bleie ein beinahe weisses, aber etwas sprödes Metallgemisch giebt, verraucht ist, und lässt die Probe erkalten.

Der Zusatz von Borax ist nöthig, um das Ausbreiten des gebildeten Schwefelnatriums auf der Kohle zu verhindern.

Das erhaltene Werkblei wird nach dem Erkalten von der Schlacke getrennt, wie ein andres Werkblei abgetrieben und das ausgebrachte Silberkorn auf dem Maassstabe gemessen.

B. *Metall-Verbindungen, und zwar:*

a) in denen Silber den Hauptbestandtheil ausmacht, auf Feinsilber zu probiren.

In diese Abtheilung ist zu rechnen: Gediegenes Silber, Blicksilber, Brandsilber, Amalgamirsilber, Werksilber (Arbeitssilber) und Silbermünzen.

Zur quantitativen Bestimmung des in einer Metallverbindung befindlichen Silbers hat man zwar kein Ansieden, wohl aber ein Zusammenschmelzen einer solchen Verbindung mit Probirblei nöthig, um durch Abtreiben die, dem Silber beigemischten, leicht oxydirbaren Metalle, gleichzeitig mit dem Bleie, vom Silber trennen zu können.

Da nun der Sibergehalt einer der angegebenen Metallverbindungen nicht nach dem 110 pfündigen Centner ausgewogen, sondern nach Procenten, oder nach dem Markgewichte bestimmt wird, so hat man, da sich dergleichen Verbindungen überhaupt nicht pulverisiren lassen, auch nicht nöthig, gerade 100 Milligramme zur Probe abzuwiegen, sondern durch Abmeiseln oder Abbrechen ein Stückchen zu trennen, welches ungefähr 80 bis 100, aber nicht über 100 Milligramme wiegt.

Ist die zu untersuchende Metallverbindung mit keiner reinen Oberfläche versehen, so muss man vor der Trennung des zur Probe zu verwendenden Stückchens, die Oberfläche durch Abfeilen reinigen, weil bei Gegenwart eines anhängenden fremden Körpers die Probe unrichtig ausfallen würde.

Das abgelöste, reine Stückchen wiegt man nun genau aus, schreibt das Gewicht desselben auf, legt es in eine mit dem Kohlenbohrer Fig. 20 in die Kohle gemachte Grube, und bedeckt es, wenn es gediegenes Silber, Blicksilber oder Brandsilber ist, mit 1 Centner Probirblei, und einem halben Löffelchen Boraxglas; wenn es aber kupferhaltiges Amalgamirsilber, oder anderes mit Kupfer legirtes Silber, oder Silbermünze ist, die ebenfalls Kupfer enthält, nach dem Betrag des Kupfers mit 2 bis 5 Centnern Probirblei und einem halben Löffelchen Boraxglas.

Hierauf schmelzt man das oben aufliegende Boraxglas in der Reductionsflamme zur Perle, und zwar bei einer solchen Hitze, dass das Probirblei in Fluss kommt, sich mit der zu probirenden Metallverbindung vereiniget, und mit selbiger in eine treibende Bewegung geräth. Hat es sich einige Augenblicke in dieser Bewegung gezeigt, in welchem Falle man erst auf eine vollkommene Vereinigung der einzelnen Metalle rechnen kann, so unterbricht man das Blasen, und lässt das auf diese Weise gebildete Werkblei neben dem Boraxglase erkalten. Nach dem Erkalten hebt man es aus der Kohle, und trennt durch einige Hammerschläge das daran befindliche Boraxglas, welches aber vollkommen frei von Bleikörnern sein muss.

Das Blei lässt sich zwar ohne Boraxzusatz mit Silber, Kupfer und mehreren andern Metallen auf Kohle durch jede Löthrohrflamme leicht vereinigen, aber, sobald es in treibende Bewegung geräth, oxydirt sich auch ein Theil desselben; dieser Theil wird, wenn er mit der Kohle in Berührung kommt, augenblicklich wieder reducirt, und verursacht in dem Hauptbleikorne eine so starke Bewegung, dass leicht ein Verspritzen eines kleinen Theils der aufgenommenen Metallverbindung entstehen kann. Setzt man aber ein wenig Borax hinzu, und behandelt diesen ununterbrochen mit der Reductionsflamme, so schmelzt das Blei mit der zu verbindenden Metallverbindung

ganz leicht zusammen, und kommt in treibende Bewegung, ohne dass man dabei ein Verspritzen zu befürchten hat.

Diejenigen Metallverbindungen, welche nur mit 1 bis 2 Centnern Probirblei vereiniget worden sind, treibt man auf einer Capelle von gesiebter Knochenasche sogleich fein. Die kupferhaltigen Metallverbindungen aber, welche mit 3 bis 5 Centnern Probirblei zusammengeschmolzen worden sind, kann man wegen des zu grossen Volumens und des dadurch entstehenden grössern Capellenzugs nicht sogleich fein treiben, sondern es muss erst ein Haupttreiben vorangehen, welches man so lange fortführt, bis das Silber nur noch mit sehr wenig Blei verbunden ist; dann erst kann man es, und zwar entweder sogleich auf einer freien Stelle der schon gebrauchten Capelle, oder auf einer neuen Capelle von gesiebter Knochenasche fein treiben.

Soll das Feintreiben, der Zeitersparniss wegen, auf derselben Capelle mit geschehen, auf welcher man das Haupttreiben unternimmt, so lässt man das sehr silberreiche Werkbleikorn im treibenden Zustande, bei geringer Neigung der Capelle, aus der Glätte heraus und auf eine freie Stelle der Knochenasche fliessen und treibt es, ohne dass man es mit der angehäuften Glätte in Berührung kommen lässt, darauf fein.

Das erhaltene feine Silberkorn wird nun mit Hülfe des Werkbleizängelchens von der Capelle genommen, dann zwischen der Pincette auf dem Ambosse auf die Kante gestellt, und durch einige leichte Hammerschläge ein wenig ausgeplattet, damit der vielleicht anhängende Heerd sich trennt. Hierauf wird das Silberkorn genau ausgewogen, und nach folgendem Beispiele der Gehalt an Procenten, oder an Lothen in der Mark der untersuchten Metallverbindung berechnet. Z. B., man hätte 85,5 Milligr. zur Probe eingewogen, diese mit 2 Centnern Probirblei abgetrieben, und dabei 83,6 Milligr. Feinsilber erhalten. Nennt man nun die zu suchenden Procente x, so würde man, wenn man den dazu gehörigen Capellenzug an 0,27 Milligr. mit in Rechnung bringen will, setzen müssen:

$$85{,}5 : 83{,}6 + 0{,}27 = 100 : x$$

oder $85{,}5 : 83{,}87 = 100 : x$; es ist demnach

$$x = \frac{83{,}87 \times 100}{85{,}5} = 98{,}09 \text{ Procent.}$$

Wiegt man sich zur Probe gerade 100 Milligr. ab (welches

jedoch umständlich ist, weil man die Metallverbindung sehr zertheilen muss), so hat man diese Berechnung nicht nöthig, indem das auszuwiegende feine Silberkorn nebst dem Capellenzug die Anzahl der Procente sogleich anzeigt.

Will man die Löthigkeit pro Mark incl. des Capellenzugs erfahren, so nenne man die Anzahl der zu berechnenden Lothe x und setze:

$$85{,}5 : 83{,}6 + 0{,}27 = 16 \text{ Lth.} : x.$$

oder $85{,}5 : 83{,}87 = 16 : x$

demnach ist $x = \frac{83{,}87 \times 16}{85{,}5} = 15{,}695$ Loth, oder

da ein Loth in 4 Quent, ein Quent in 4 Pfenniggewichte und ein Pfenniggewicht in 4 Viertelpfennige getheilt wird

15 Loth 2 Quent 3 Pfenniggewichte reichlich.

Bringt man den Capellenzug nicht mit in Rechnung, so beträgt der Silbergehalt pro Mark

— Loth — Quent $-\frac{3}{4}$ Pfenniggewichte reichlich weniger

und daher nur 15 Lth. 2 Quent $2\frac{1}{4}$ Pfenniggewicht.

b) Metallverbindungen, in denen Gold den Haupt- und Silber nur einen geringen Bestandtheil ausmacht, auf Silber zu probiren.

Hierher gehört das gediegene Gold, und das mit Silber und gewöhnlich zugleich mit Kupfer legirte Gold zum Verarbeiten.

In solchen Metallverbindungen lässt sich der Silbergehalt sehr leicht mit ausmitteln, während man sie auf ihren quantitativen Goldgehalt untersucht, wie es bei der Goldprobe angegeben werden soll.

c) Metallverbindungen, in denen Kupfer oder Nickel den vorwaltenden, und Silber nur einen Nebenbestandtheil ausmacht, auf Silber zu probiren.

Hierher ist zu zählen: das im Grossen ausgebrachte Schwarzkupfer und Gaarkupfer, ferner: silberhaltige Kupfermünzen, Messing, Glockenmetall, Argentan u. s. w.

Von solchen Metallverbindungen muss man sich von einem auf der Oberfläche gereinigten Stücke, durch Laminiren und Zerschneiden der Lamellen mit der Scheere, oder durch Abfeilen, eine kleine Quantität in zertheiltem Zustande verschaffen, um leicht eine Probe davon abwiegen zu können. Vom

Schwarzkupfer, Gaarkupfer, von silberhaltigen Kupfermünzen und vom Argentan beschickt man 1 Centner mit 15 Centnern Probirblei und einem gestrichenen Löffel voll Boraxglas. Diese Beschickung mengt man in der Mengkapfel durch einander, packt sie hierauf in eine Sodapapiertute, und schmelzt das zu probirende Metall mit dem Probirbleie unter dem sich heraushebenden Boraxglase in der Kohle, durch die Reductionsflamme zusammen. Das obenaufliegende Boraxglas behandelt man so lange mit der Reductionsflamme, bis das Blei eine Zeit lang im treibenden Zustande gewesen ist, und man keine ungeschmolzenen Metalltheile mehr wahrnimmt, die gewöhnlich auf der Oberfläche des Bleies umherschwimmen. Hierbei oxydirt sich das im Argentan als zufälliger Bestandtheil befindliche Kobalt und Eisen, als auch ein Hauptbestandtheil, das Zink; das Kobalt- und Eisenoxyd wird vom Borax aufgelöst, und das Zink verraucht.

Hat man die Vertiefung in der Kohle nahe an einen Rand gemacht, so braucht man das kupferhaltige oder kupfer- und nickelhaltige Werkblei in der Kohle nicht erkalten zu lassen, sondern man kann es, nachdem man es nochmals stark erhitzt hat, über dem Stahlamboss ausgiessen, wodurch man des Abschlackens überhoben wird.

Dieses Blei wird nun wie ein anderes kupfer- oder nikkelhaltiges Werkblei abgetrieben. Da sich aber auch hier trotz eines geringen Silbergehaltes, das beim Feintreiben erhaltene Silberkörnchen bei Gegenwart von Kupfer etwas ausbreitet, so muss solches, wie schon früher darüber gesprochen wurde, ebenfalls mit $\frac{1}{2}$ Ctr. zusammengeschmolzenem Probirbleie einem nochmaligen Feintreiben auf derselben Capelle unterworfen werden, damit das Körnchen den zur Bestimmung des Gehaltes auf dem Maassstabe richtigen Durchmesser bekommt.

Von Messing und Glockenmetall beschickt man 1 Löthrohrprobircentner mit 10 Centnern Probirblei und einem gehäuften Löffelchen Boraxglas.

Die Beschickung bringt man ebenfalls in einer Sodapapiertute, in eine in die Kohle gemachte cylindrische Vertiefung und behandelt das Ganze so lange mit der Reductionsflamme, bis das Blei mit dem zu probirenden Metalle verbunden, sich ein paar Minuten im treibenden Zustande gezeigt hat, aber dabei

das Boraxglas frei von Metallkörnern ist. Hierauf lenkt man die Flamme von dem Bleie ab, und lässt sie nur allein auf den Borax wirken. Durch den Zutritt der atmosphärischen Luft zum Bleie oxydirt sich das beim Zusammenschmelzen mit dem Bleie noch nicht verflüchtigte Zink, welches mit dem Messing verbunden war, und geht als Dampf fort; das mit dem Glockenmetalle verbundne Zinn oxydirt sich ebenfalls, das gebildete Oxyd aber wird vom Borax aufgenommen. Zeigt sich in beiden Fällen das Blei mit einer blanken Oberfläche, so erhitzt man es einen Augenblick ziemlich stark, und giesst es über dem Ambosse aus.

Das Abtreiben des auf diese Weise erhaltenen kupferhaltigen Werkbleies geschieht ganz auf dieselbe Weise, wie das vorige, und die Gewichtsbestimmung des Silberkornes ebenfalls auf dem Maassstabe, sobald das Silberkorn nicht zu gross ist.

d) Metallverbindungen, in denen Blei oder Wismuth der Hauptbestandtheil ist, auf Silber zu probiren.

In diese Abtheilung gehört das im Grossen ausgebrachte Werkblei und Frischblei, ferner: silberhaltiges Wismuth u. s. w.

Von diesen Metallverbindungen ist das Werkblei das reichste an Silber. Hiervon laminirt man sich ein Stückchen, zerschneidet es mit der Scheere in grössere und kleinere Theile, und wiegt sich zu einer Probe 2 Centner davon ab. Von den abgewogenen Theilen legt man zuerst die kleineren auf eine gut abgeäthmete Capelle und bedeckt sie mit den grösseren. Hierauf schmelzt man alle Theile vor der Oxydationsflamme — die nur schwach sein darf — zusammen und treibt mit Hülfe einer stärkern Flamme die Kugel sogleich fein. Ist dem Werkbleie wenig oder gar kein Kupfer beigemischt, so wird das Silberkorn rund und vollkommen blank auf der Oberfläche. Enthält es aber eine bedeutende Menge Kupfer, so zeigt sich das Silberkorn breit und gewöhnlich matt auf der Oberfläche; in diesem Falle muss man 1 Ctr. Probirblei zusetzen und es auf einer andern Stelle der Capelle nochmals feintreiben. Wird das erhaltene Silberkorn hierauf ausgewogen und das Gewicht durch 2 dividirt, so ergiebt sich der Silbergehalt für 1 Ctr. des untersuchten Werkbleies. Dass man eigentlich hier auf keinen Capellenzug Rücksicht zu nehmen hat, versteht sich von selbst,

da das Werkblei ein Hüttenproduct ist, welches eine noch weitere Bearbeitung bedarf, wobei ebenfalls Silberverlust Statt findet. Soll jedoch der Silbergehalt genau ausgemittelt werden, so muss man 5 Centner von einem solchen Werkbleie zur Probe verwenden, die abgewogenen Theile zuerst auf der Kohle, oder sogleich auf einer gut abgeäthmeten Capelle zusammenschmelzen, darauf in zwei Perioden abtreiben, und wenn das Silberkorn wegen eines grossen Kupfergehaltes nicht fein genug wird, es nochmals mit 1 Centner Probirblei, wie oben, feintreiben. Zu dem Gewichte des erhaltenen feinen Silberkornes addirt man den Betrag des Capellenzugs auf die nach Abzug des Silbers übrig bleibende Menge Blei, welche von dem Silber abgetrieben wurde, und dividirt die Summe durch 5, so ergiebt sich der wahre Silbergehalt auf 1 Centner des untersuchten Werkbleies.

Will man Frischblei oder Wismuth auf Silber probiren, so zerstückt man von ersterem eine Quantität auf dieselbe Weise, wie das Werkblei; hingegen von letzterem muss man sich, da dieses Metall spröde ist, so viel, als man ungefähr zu ein paar Proben gebraucht, mit dem Hammer abschlagen, und das Abgeschlagene auf dem Ambosse noch weiter zerkleinen. Da man hier keine hohen Silbergehalte zu erwarten hat, so muss man von diesen Metallen allemal 5 Centner zur Probe verwenden. Die abgewogenen 5 Centner Frischblei oder Wismuth bringt man entweder sogleich, wie das Werkblei, auf eine gut abgeäthmete Capelle, und schmelzt sie darauf ein, oder man schmelzt, wenn man viel kleine Stücke hat, diese zuerst auf Kohle zusammen, und treibt das Korn, wie ein anderes beim Ansieden erhaltenes Werkblei, in zwei Perioden ab. Bei der Trennung des, sich während des Haupttreibens gebildeten Wismuthoxydes, von dem noch zum Feintreiben übrig gelassenen silberhaltigen Wismuthkörnchen, muss man sehr vorsichtig sein, dass man wegen der Sprödigkeit des Wismuths nichts im Oxyde zurücklässt. Man muss niemals das Korn aus dem sich angehäuften Oxyde herausheben, sondern letzteres mit Hülfe des Werkbleizängelchens nach und nach von dem Körnchen trennen.

Die aus 5 Centnern Frischblei und 5 Centnern Wismuth erhaltenen Silberkörner werden auf dem Maassstabe gemessen,

und der Gehalt in 1 Centner aus dem gefundenen Gewichte berechnet.

e) Metallverbindungen, in denen Antimon oder Zink der Hauptbestandtheil ist, auf Silber zu probiren.

Hierher ist vorzüglich silberhaltiges Antimon oder silberhaltiges Zink zu rechnen.

Beträgt der Silbergehalt im Antimon schon einige Procent, so kann man das Antimon auf Kohle vor der Oxydationsflamme verflüchtigen, wobei das Silber mit matter Oberfläche zurückbleibt. Beträgt er aber weniger, so kommt man mit diesem Verfahren nicht fort, weil man sehr leicht das wenige zurückbleibende Silber mechanisch mit fortblasen kann. Am sichersten verfährt man auf folgende Weise: Zuerst wiegt man sich von dem silberhaltigen Antimon oder Zink 1 Löthrohrprobircentner ab, schmelzt diesen auf Kohle mit 2 Centnern Probirblei, unter etwas Boraxglas, in der Reductionsflamme zusammen, und lässt hierauf das Antimon oder Zink aus dem Blei sich verflüchtigen, während man das Metallkorn mit der Oxydationsflamme allein fort behandelt. Das Blei oxydirt sich dabei schwer, und vorzüglich nur erst dann, wenn der grösste Theil des Antimons und Zinks abgeschieden ist. Sind die Metalle verraucht, so unterbricht man das Blasen, trennt nach dem Erkalten der Probe das Werkblei von der Kohle und der Schlacke, und treibt es auf einer gut abgeäthmeten Capelle fein. Das Silberkorn zeigt entweder auf der Wage, oder auf dem Maassstabe den Gehalt an.

Dieses Verfahren ist in so fern auch bei einem höhern Silbergehalte im Antimon zweckmässiger, weil 1) ohne Zusatz von Probirblei sich der letzte Antheil des Antimons vom Silber schwer trennt, und daher leicht ein Minimum von diesem Metalle beim Silber zurückbleiben kann, und 2) wenn das Antimon noch andere Metalle, z. B. Kupfer oder Eisen enthält, dasselbe bei einem Zusatze von Blei gleichzeitig mit abgeschieden wird, was beim Verblasen des Antimons auf Kohle nicht geschieht.

f) Metallverbindungen, in denen Zinn den Hauptbestandtheil ausmacht, auf Silber zu probiren, z. B. silberhaltiges Zinn.

Da sich das Zinn nicht wie Blei oder Wismuth durch Ab-

treiben vom Silber trennen, und auch nicht auf Kohle verflüchtigen lässt, so muss man es mit Blei zusammenschmelzen, und damit weiter verfahren, wie es sogleich angegeben werden soll.

Zuerst wiegt man sich von einem zerschnittenen Stückchen des zu untersuchenden Zinnes 1 Centner ab, mengt diesen in der Mengkapsel mit

5 Centnern Probirblei,
½ Löffel Soda und
½ - Boraxglas,

und bringt dieses Gemenge, in einer Sodapapiertute eingepackt, in die dazu vorbereitete cylindrische Grube in der Kohle. Hierauf behandelt man die ganze Beschickung mit einer guten Reductionsflamme, und zwar so lange, bis das Zinn mit dem Bleie zu einer Kugel, und die Soda, welche die leichte Oxydation des Zinnes verhindert, mit dem Borax zu Glas geschmolzen ist. Jetzt berührt man die Metallkugel nur allein mit der Flamme (wozu sich die blaue Flamme am besten eignet), jedoch so, dass das Zinn, welches sehr leicht oxydirbar ist, sich langsam oxydiren, und das sich bildende Oxyd vom Glase aufgenommen werden kann. Zeigen sich am Rande der Schlacke reducirte Zinnkügelchen, so unterbricht man das Blasen, und lässt die Probe erkalten. Das erkaltete noch zinnhaltige Werkblei behandelt man dann auf einer andern Kohle mit einem Löffel voll Boraxglas, zuerst mit der Reductionsflamme, und wenn alles eingeschmolzen ist, mit der Oxydationsflamme auf dieselbe Weise, wie zuvor, mit Soda und Borax, bis das Blei eine blanke Oberfläche zeigt. Das auf diese Weise vom Zinne befreite Blei wird nach dem Erkalten wie ein andres durch Ansieden erhaltenes Blei, abgetrieben, und das dabei zurückgebliebene Silberkorn, welches der Gehalt des untersuchten Zinnes ist, entweder ausgewogen, oder, wenn es zu klein ist, auf dem Maassstabe gemessen.

g) Metallverbindungen, in denen Quecksilber der vorwaltende Bestandtheil ist, auf Silber zu probiren, als: natürliches und künstliches Silberamalgam und silberhaltiges Quecksilber.

Von einer solchen Verbindung wiegt man sich 1 Löthrohrprobircentner ab (sind die Wagschälchen von Silber oder vergoldet, so muss Papier eingelegt, und die Wage wieder tarirt

werden), und bringt diesen in eine kleine Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen und etwas ausgeblasen ist. Darauf erhitzt man, während man die Glasröhre etwas geneigt hält, das ausgeblasene Ende, wo sich das Metallgemisch befindet, ganz allmählig, entweder mit der Löthrohrflamme, oder, was noch besser ist, in der Spiritusflamme. Schon durch eine mässige Einwirkung der Hitze wird der grösste Theil des Quecksilbers als Dampf von dem mit ihm verbundenen Silber entfernt, aber an einer kältern Stelle der Röhre, sogleich metallisch wieder niedergeschlagen. Die Hitze verstärkt man nach und nach, und unterbricht diesen Destillationsprocess, sobald sich kein Quecksilber an der Röhre weiter absetzt, und das zurückgebliebene Silber, welches, wenn das zu untersuchende Amalgam ein künstliches ist, noch andere Metalle enthalten kann, eine Zeit lang sich rothglühend gezeigt hat.

Nachdem die Glasröhre etwas abgekühlt ist, bringt man sie in eine horizontale Lage, klopft ein wenig daran, damit sich mehrere Quecksilberkügelchen vereinigen, lässt die sich gebildete grössere Kugel durch Drehen der Röhre um ihre Axe, zu den übrigen kleinen Kugeln laufen, und sammelt so das ganze abgeschiedene Quecksilber zu einer einzigen Kugel, die man dann ausschüttet.

War die der Destillation ausgesetzt gewesene Metallverbindung ein Amalgam, so befindet sich das zurückgebliebene Silber als einziges poröses Kügelchen in der Röhre, und kann leicht ausgeschüttet werden. Dieses Kügelchen schmelzt man mit 1, oder, wenn es vielleicht kupferhaltig ist, mit 2 bis 3 Centnern Probirblei unter einer Boraxdecke auf Kohle im Reductionsfeuer zusammen, und treibt das dadurch gebildete Werkblei wie gewöhnlich ab. Das Silberkorn zeigt dann auf der Wage den Gehalt des untersuchten Amalgams, wobei von einem natürlichen Amalgam auch der Capellenzug mit in Rechnung gebracht werden muss.

War die der Destillation ausgesetzt gewesene Metallverbindung aber nur ein silberhaltiges Quecksilber, so findet sich ein sehr geringer Rückstand, welcher sich fest an das Glas angelegt hat, und nicht ausgeschüttet werden kann. In diesem Falle muss man den grössten Theil des Glascylinders abschneiden, ein Gemenge von 1 Centner Probirblei und einem halben Löf-

felchen Soda in die Glaskugel schütten, das Ganze in eine in die Kohle gemachte Vertiefung legen, und mit einer starken Reductionsflamme das Blei mit dem zurückgebliebenen Silber zusammenschmelzen; diese Verbindung tritt darauf aus dem zugleich mit schmelzenden Glase heraus, und kann nach dem Erkalten leicht von der Kohle und dem Glase getrennt werden. Hierauf treibt man das silberhaltige Blei auf einer gut abgeäthmeten Capelle von geschlämmter Knochenasche ab, und bestimmt das Gewicht des zurückgebliebenen Silberkörnchens auf dem Maassstabe.

Das Abtreiben ist in beiden Fällen nöthig, weil man 1) in der Glasröhre das Silber nicht bis zum Schmelzen erhitzen kann, wo sich erst der letzte Antheil des Quecksilbers trennt, und 2) weil dem Amalgam, wie man es beim Verquicken der Erze erhält, bisweilen noch andere Metalle beigemischt sind, die bei der Destillation zurückbleiben, und nur erst durch ein Abtreiben mit Blei geschieden werden können. Dass jedoch eine Beimischung von Gold auf diese Weise nicht vom Silber getrennt werden kann, versteht sich von selbst. Kommen daher beide Metalle zugleich mit Quecksilber vereiniget vor, so muss das nach der Destillation und dem Abtreiben erhaltene goldhaltige Silberkorn, wie es weiter unten bei der Goldprobe angegeben werden soll, geschieden werden.

b) Metallverbindungen, von denen Eisen oder Stahl der Hauptbestandtheil ist, auf Silber zu probiren.

Da Eisen oder Stahl sich nicht unmittelbar mit Blei vor dem Löthrohre vereinigen lassen, so muss man ein Mittel anwenden, durch welches man dieses bewerkstelliget. Aus dem Verfahren beim Ansieden der Erze und Mineralien mit flüchtigen Bestandtheilen ist bekannt, dass sich Schwefelkies mit Blei vereinigen lässt, sobald man beide Körper neben Borax mit der Reductionsflamme behandelt, und dass bei einer darauf angewendeten Oxydationsflamme der Schwefel sich verflüchtiget, das Eisen sich oxydirt und als Oxyd und Oxydul vom Borax aufgenommen wird. Hieraus geht hervor, dass, wenn man Eisen oder Stahl erst mit Schwefel verbindet, das Metall seinen Silbergehalt, dann eben so leicht wie silberhaltiger Schwefelkies

u. s. w. an das Blei abgeben muss. Das Verfahren dabei ist Folgendes:

Von dem auf Silber zu untersuchenden Eisen oder Stahl muss man gehärteten Stahl erst ausglühen, damit er seine Härte verliert und die Oberfläche von dem dabei entstandenen Oxydul durch Abfeilen reinigen, dann sich durch Dünnschlagen oder Abfeilen eine zu einer Probe nöthige Quantität zerkleinen. Von dem zertheilten Metalle, — welches noch Stücke von 20 bis 30 Milligr. Schwere sein können, — wiegt man sich 1 Löthrohrprobircentner ab, und mengt diesen in der Mengkapsel mit

½ Centner gepülvertem Schwefel,
8 Centnern Probirblei und
einem Löffel Boraxglas.

Das Gemenge schüttet man in eine Sodapapiertute, bringt diese verschlossen in eine in die Kohle gebohrte cylindrische Grube, und behandelt die Probe mit der Reductionsflamme so lange, bis alles zu einer dünnflüssigen Kugel zusammengeschmolzen ist. Hierbei verbindet sich der Schwefel mit dem leicht schmelzbaren Blei, und wenn nach fortgesetztem Blasen das Eisen anfängt, glühend zu werden, nimmt dieses einen Theil des Schwefels zu seiner Sättigung aus dem Blei auf, und verbindet sich als einfaches Schwefeleisen mit dem noch schwefelhaltigen Blei zu einer leichtflüssigen Masse, die von dem schmelzenden Borax umgeben wird.

Da nun ein einziges Löffelchen voll Boraxglas nicht hinreichend ist, alles Eisenoxyd oder Oxydul aufzunehmen, welches sich bei der, nach dem Zusammenschmelzen folgenden, Oxydation bildet, so setzt man noch ein gehäuftes Löffelchen voll von diesem Auflösungsmittel zu, schmelzt es zuerst mit der schon geschmolzenen Kugel zusammen, und behandelt das Ganze darauf mit einer kräftig wirkenden Oxydationsflamme so lange, bis das unreine Blei aus dem Glase herauszutreten anfängt. So wie dieses geschieht, hält man die Kohle so, dass nur das Blei von der Flamme getroffen wird, wobei sich der Schwefel verflüchtiget, das Eisen sich oxydirt, und das gebildete Oxyd und Oxydul sich mit dem Borax vereiniget.

Nachdem aller Schwefel entfernt, und das Eisen ebenfalls

abgeschieden ist, unterbricht man das Blasen, und lässt das mit blanker Oberfläche versehene Blei, welches nun das im Eisen oder Stahl befindlich gewesene Silber enthält, erkalten. Ist es nach dem Erkalten von weisser Farbe, so treibt man es, wie ein andres Werkblei, in zwei Perioden ab, und bestimmt darauf das Gewicht des Silberkornes. Zeigt es aber eine schwarze Farbe, und ist dabei spröde, so muss es erst einer nochmaligen Oxydation ausgesetzt werden, ehe es abgetrieben werden kann.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Ueber die passendste Form, welche dem Anker eines zu der grössten Tragkraft zu steigernden hufeisenförmigen Magnets zu geben ist,

von

Rud. Boettger.

Durch eine mich ungemein freudig überraschende Mittheilung des Herrn Kreisphysicus Dr. Recker in Mühlhausen, eine eigenthümliche, zur Zeit noch nicht bekannte Methode, geraden und hufeisenförmigen Stahlstäben bleibenden Magnetismus von grosser Stärke zu ertheilen, betreffend, bin ich in den Stand gesetzt worden, mir sowohl mehrere Magnete von sehr grosser Tragkraft selbst anzufertigen, als auch damit verschiedene Versuche, deren Mittheilung ich mir jedoch vielleicht auf spätere Zeit vorbehalte, anzustellen. Hier nur so viel, dass man bei Anfertigung eines Magnets, dem man die grösstmöglichste Tragkraft zu ertheilen gedenkt, unter andern ganz besonders sein Augenmerk auf die dem Anker oder Trageisen zu gebende Form zu richten habe. Man halte diese Bemerkung ja nicht für zu gering, denn ich behaupte dreist, dass, wenn sonst bei der Construction eines Magnets nichts Wesentliches übersehen und ausser Acht gelassen ward, der Anker es gerade ist, der dem Ganzen, so zu sagen, erst die Krone aufsetzt. Ich berufe mich hier auf eigene, mehrfache Erfahrungen, die in der Kürze jetzt mitzutheilen meine Absicht ist. Wenn Fischer in seiner sehr lesenswerthen Schrift *) S. 29 von den Polen eines Magnets sagt, dass nur bei einer vollkommenen Abflachung derselben die grösste und innigste Berührung mit dem gleichfalls eben geschliffenen Anker Statt finden könne, aber gleich darauf auch wiederum den Rath ertheilt,

*) Praktische Anleitung zur vortheilhaften Verfertigung künstlicher Magnete u. s. w. Heilbronn, 1833.

die Polflächen, wegen der zu befürchtenden Abgleitung des Ankers, lieber ein klein wenig abzurunden, so bin ich, was die erstere Ansicht betrifft, vollkommen, jedoch was den letztern Rath betrifft, nicht ganz mit ihm einverstanden. Nach mehrfach von mir angestellten Versuchen habe ich gefunden, dass diejenigen Anker oder Trageisen, sowohl der schwächern als der stärkern Magnete, welche *die Polflächen vollkommen decken*, d. h. entweder bei *ebenen* Polflächen, *eben*, oder bei *convexen* Polflächen, *concav* geschliffen, am geeignetsten sind, die einem Magnete ertheilte Kraft, besonders an den Polen, zu fixiren.

Um solche wohlschliessende Anker zu bekommen, verfahre man auf folgende Weise. Sobald der Stahlarbeiter die einzelnen Theile, die zu einem Magnete gehören, also auch den Anker nach der ihm gegebenen Anleitung (die ich hier als bekannt voraussetze) angefertigt und uns überliefert hat, so ertheile man dem Stahle, oder der aus mehreren Lamellen zusammengesetzten und bereits gehörig zusammengeschraubten Stahlmasse auf irgend eine Weise eine *ganz geringe* attractorische Kraft, dass der zum Magnet gehörige Anker nur eben von beiden Polen festgehalten wird. Ist diess geschehen, so wird man, waren auch Anker und Polflächen von dem Stahlarbeiter vorher noch so glatt und eben geschliffen und polirt worden, dennoch bei angestellter Prüfung gewahr werden, dass man sowohl der Länge als der Quere nach zwischen Pol und Anker nach fast allen Puncten hindurchzusehen vermag. Mit einer Feile würde sich dieser Uebelstand nie gänzlich beseitigen lassen, wollte man auch tagelang zu feilen fortfahren, wohl aber, wenn man, nachdem der Magnet mit nach aufwärts gerichteten Polen in eine vollkommen horizontale Richtung fest in einen Schraubstock gespannt und der Anker mittelst fein geschlämmtem, mit gewöhnlichem Brennöl benetzten Schmirgels bestrichen ist, letztern unter gleichmässig starkem Drucke schnell auf den Polflächen hin und her bewegt, und damit so lange fortfährt, bis man sieht, dass der Anker beide Pole auf allen Punkten vollkommen deckt und man nicht mehr im Stande ist, zwischen Pol und Anker hindurchzusehen. Hiernach schraube man die einzelnen Stahllamellen wiederum aus einander und unterwerfe sie nun erst der eigentlichen Magnetisirung. Dabei übersehe man nie, den Anker jedesmal in eben der Richtung

an die Pole anzulegen, in welcher er denselben während des Schleifens zugekehrt war *). Mehrere so vorgerichtete Magnete, von denen ich dem Herrn Prof. Schweigger auch schon bereits zwei, jeden etwa zu 70 Pfd. Tragkraft, übersandt habe, sind unter meiner Aufsicht angefertigt worden. Da nun, besonders seit Faraday's glänzender Entdeckung, manchem Liebhaber der Naturwissenschaft an dem Besitze eines oder einiger Magnete von grosser Tragkraft gelegen ist, so bin ich gern erbötig, denen, die sich in portofreien Briefen an mich wenden wollen, solche beinahe *um die Hälfte des von den Mechanikern gewöhnlich festgesetzten Preises* zu verschaffen.

Gut *Beuren* bei *Heiligenstadt*, den 28. April 1834.

---

2) *Ueber die Destillation organischer Körper mit Kalk.*

Herr E. Fremy hat der französischen Akademie eine Abhandlung über diesen Gegenstand übergeben, deren Hauptresultate folgende sind:

Destillirt man Zucker, Gummi oder Stärkemehl mit gebranntem Kalk, so bilden sich zwei flüchtige Principe. Das erste ist *Acetone* (Essiggeist), das zweite ist aber neu, der Verf. nennt es *Métacétone*, und unterscheidet sich vom Aceton durch ein halbes Atom Wasser.

Indem er ferner die Producte der Destillation der Harze, sowohl für sich als mit Kalk, studirte, erhielt er drei flüchtige Substanzen: 1) Resinein (*résinéine*), dessen Zusammensetzung ist: C_{20} H_{46} O. Resinon (*résinone*): C_{10} H_{18} O, und Resineon (*résinéone*) C_{29} H_{46} O. (*Institut. 3. ann. No. 87.*)

*) Im Vorbeigehen sei hier noch erwähnt, dass man, um die Tragkraft eines hufeisenförmigen Magnets zu prüfen, denselben am besten an einen quer über die Lehnen zweier gleich hohen Stühle gelegten Holzstab frei aufhängt, und die bei dieser Prüfung anzuwendenden Gewichte *nicht erst auf eine Wagschale* setzt, sondern solche mit einer *kurzen* Hanfschnur versieht, und am besten jedesmal nur *eins auf einmal* unmittelbar an den leicht beweglichen, in dem Schwerpuncte des unten abgerundeten Ankers angebrachten Haken *behutsam* anhängt. Glaubt man, dem Magnete noch ein grösseres Gewicht bieten zu können, so füge man zu dem bereits aufgehängten Gewichte *ja nicht noch andere*, sondern entferne jedesmal vorher das bereits geprüfte, und hänge dann erst an dessen Stelle ein schwereres.